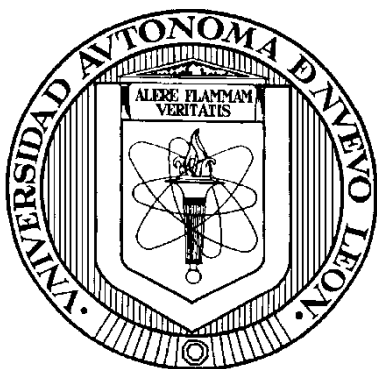


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**SÍNTESIS DEL COMPÓSITO $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{Ni}$ PARA SU
APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR BIFUNCIONAL EN LA
REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL AGUA**

Por

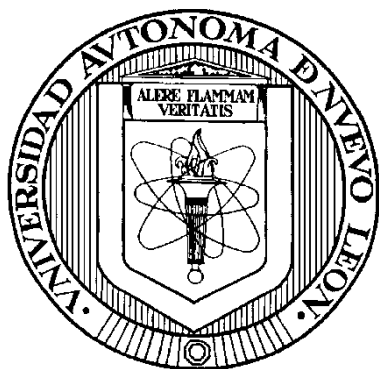
Ricardo Briones Martínez

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

Diciembre, 2021

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**SÍNTESIS DEL COMPÓSITO $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{Ni}$ PARA SU
APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR BIFUNCIONAL EN LA
REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL AGUA**

Por

Ricardo Briones Martínez

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

Diciembre, 2021

**SÍNTESIS DEL COMPÓSITO $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{Ni}$ PARA SU
APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR BIFUNCIONAL EN LA
REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL AGUA**

Aprobación de la Tesis:

DRA. NORA ALEYDA GARCÍA GÓMEZ
Presidente

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Secretario

DRA. YOLANDA PEÑA MÉNDEZ
Vocal

DRA. SELENE SEPÚLVEDA GUZMÁN
Vocal

DRA. NAYELY PINEDA AGUILAR
Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

**SÍNTESIS DEL COMPÓSITO $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{Ni}$ PARA SU
APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR BIFUNCIONAL EN LA
REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL AGUA**

Revisión de la Tesis:

DR. EDUARDO MAXIMIANO SÁNCHEZ CERVANTES
Co-Asesor

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Comité Tutorial

DR. TOMÁS CONSTANTINO HERNÁNDEZ GARCÍA
Comité Tutorial

DRA. YOLANDA PEÑA MÉNDEZ
Comité Tutorial

DRA. SELENE SEPÚLVEDA GUZMÁN
Comité Tutorial

DRA. NAYELY PINEDA AGUILAR
Comité Tutorial

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

Agradecimientos

A mi familia por todo el apoyo que me han dado, por creer en mí y en mis expectativas.

A los profesores que forman parte del laboratorio de materiales II: Dra. Lorena L. Garza Tovar, Dra. Salomé M. de la Parra, Dr. Luis C. Torres González y el Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes. De los cuales aprendí las diversas perspectivas de ser investigador.

A los profesores que forman parte de mi comité de evaluación: Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, Dra. Yolanda Peña Méndez, Dr. Tomás C. Hernández García, Dr. Israel A. López Hernández y el Dr. Jorge L. Menchaca Arredondo.

Agradezco de una forma muy especial a la Dra. Nora A. García Gómez por darme el apoyo, la confianza y la libertad para desarrollar este trabajo. Además, le agradezco por todos sus consejos y explicarnos su forma de ver las cosas.

A mis compañeros del laboratorio: Estefany, Vanessa, Moisés, Francisco, Paco, Dr. Edgar y al Dr. Diego. Por todo el tiempo que compartimos en el laboratorio del cual se han generado muchos recuerdos.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que han contribuido de manera directa o indirecta con este proyecto .

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1. Introducción.....	1
2. Justificación.....	2
3. Hipótesis.....	8
4. Objetivos	8
3.1 Objetivo general	8
3.2 Objetivos específicos	8
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	10
2.1 Electrólisis	10
2.2 Técnicas de síntesis	11
2.2.1 Síntesis hidrotérmica.....	11
2.2.2 Selenización.....	12
2.2.3 Electrodeposición	13
2.3 Técnicas de caracterización.....	14
2.3.1 Difracción de rayos X (XRD)	14
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	15
2.3.3 Espectroscopia Raman	16
2.3.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)	17

2.3.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	18
2.4 Técnicas electroquímicas.....	19
2.4.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	19
2.4.2 Voltametría lineal de barrido (LSV).....	20
2.4.3.1 Pendiente de Tafel	20
2.4.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	21
2.4.4.1 Curvas de impedancia en el caso de especies adsorbidas	22
2.4.5 Cronoamperometría (CA)	25
2.5 Evaluación de la capacidad de producción de hidrógeno y oxígeno	26
CAPÍTULO 3: Ni ₃ Se ₂ /Ni(OH) ₂ /NiOOH/Ni.....	27
3.1 Introducción	27
1.2 Materiales y métodos	27
3.2.1 Procedimiento experimental	27
3.2.2 Caracterización.....	30
3.2.3 Mecanismo de reacción.....	31
3.3 Disposición de residuos	32
3.4 Resultados y discusión	32
3.4.1 Microscopia electrónica de barrido	32
3.4.2 Difracción de rayos X	38
3.4.3 Microscopia de fuerza atómica	41
3.4.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	42
3.4.5 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDXS)	44

3.4.6 Espectroscopia Raman	45
3.5 Pruebas electroquímicas	47
3.5.1 Curvas de polarización	47
3.5.2 Pendiente de Tafel	50
3.5.3 Impedancia electroquímica.....	52
3.5.4 Pruebas de estabilidad	54
3.6 Demostración de la capacidad de electrocatálisis	55
3.7 Conclusiones	56
CAPÍTULO 4: NiSe/Ni(OH) ₂ /NiOOH/Ni	59
4.1 Introducción	59
4.2 Materiales y métodos.....	60
4.2 .1 Procedimiento experimental	60
4.2.2 Caracterización.....	61
4.2.2 Mecanismo de reacción.....	61
4.3 Disposición de residuos	62
4.4 Resultados y discusión	62
4.4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	62
4.4.2 Difracción de rayos X	64
4.5.1 Curvas de polarización	67
4.5.2 Pendiente de Tafel	69
4.5.3 Espectroscopia de impedancia.....	71
4.5.4 Pruebas de estabilidad	72

4.6 Demostración de la capacidad de electrocatálisis	74
4.7 Conclusiones preliminares	75
CAPÍTULO 5: NiSe ₂ /Ni(OH) ₂ /NiOOH/Ni	78
5.1 Introducción	78
5.2.1 Procedimiento experimental	78
5.3 Disposición de residuos	81
5.4 Resultados y discusión	82
5.4.1 Microscopia electrónica de barrido	82
5.4.2 Difracción de rayos X	85
5.5 Pruebas electroquímicas	90
5.5.1 Curvas de polarización	90
5.5.2 Pendiente de Tafel	94
5.5.3 Espectroscopia de impedancia	99
5.5.4 Pruebas de estabilidad	101
5.6 Demostración de la capacidad de electrocatálisis	104
5.7 Conclusiones	105
CAPÍTULO 6: MATERIALES ALTERNATIVOS	109
6.1 Introducción	109
6.2 Materiales y métodos	110
6.2.1 Síntesis del compósito vía doble hidrotermal	110
6.3 Resultados y discusión	111
6.3.1 Microscopía electrónica de barrido	111

6.4 Conclusiones	117
Capítulo 7: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	118
Conclusiones generales.....	118
Recomendaciones	118
REFERENCIAS	120
ANEXO 1	143
ANEXO 2.....	145
ANEXO 3.....	151
ANEXO 4.....	157
ANEXO 5.....	159
ANEXO 6.....	161

LISTA DE TABLAS

TABLA 1 MECANISMOS PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO EN MEDIO ÁCIDO Y ALCALINO [108-110].	10
TABLA 2 MECANISMOS PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ÁCIDO Y ALCALINO [111-113].	11
TABLA 3 FACTORES UTILIZADOS EN LA PRIMERA ETAPA PARA LA SÍNTESIS DEL COMPÓSITO.	28
TABLA 4 FACTORES UTILIZADOS EN LA SEGUNDA ETAPA PARA LA SÍNTESIS DEL COMPÓSITO.	29
TABLA 5 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DEL COMPÓSITO VÍA HIDROTHERMAL CON TRATAMIENTO TÉRMICO.	29
TABLA 6 RESUMEN DE LOS VALORES DE LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO Randles EN IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA LAS MUESTRAS NS-5 Y NNSC-11.	54
TABLA 7 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DEL COMPÓSITO VÍA DOBLE HIDROTHERMAL.....	60
TABLA 8 RESUMEN DE LOS VALORES DE LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO Randles EN IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA LAS MUESTRAS HSN-1 Y HN-1.	72
TABLA 9 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DEL COMPÓSITO VÍA DOBLE HIDROTHERMAL 1.....	79
TABLA 10 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DEL COMPÓSITO VÍA DOBLE HIDROTHERMAL 2.	80

TABLA 11 RESUMEN DE LOS VALORES DE LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO Randles EN IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA LAS MUESTRAS HSN-2 Y HN-2.	100
TABLA 12 RESUMEN DE LOS VALORES DE LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO Randles EN IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA LAS MUESTRAS HSN-3 Y HN-3.	101
TABLA 13 CONDICIONES PROBADA PARA LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE COBALTO.	110
TABLA 14 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS PARA LAS SÍNTESIS UTILIZANDO COBALTO Y MOLIBDENO.	111
TABLA 15 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DEL COMPÓSITO VÍA DOBLE HIDROTHERMAL.....	146
TABLA 16 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DEL COMPÓSITO POR ELECTRODEPOSICIÓN.....	152

LISTA DE FIGURAS

Fig.1 Esquema de la separación del agua por electrólisis [3].	4
Fig.2 Esquematzación del proceso de selenización por tratamiento térmico en un horno tubular.	13
Fig.3 Representación del proceso de electrodeposición.	13
Fig.4 Circuito equivalente para el caso de una especie adsorbida: (a) para $B < 0$ y (b) $B > 0$.	25
Fig.5 Esquema de una celda de 3 electrodos.	26
Fig. 6 Micrografías del efecto del tiempo de reacción en la oxidación de la esponja de níquel a diferentes condiciones de reacción vía hidrotermal para las muestras NN-1, NN-2, NN-3 y NN-4.	33
Fig.7 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra NN-3 selenizada a 450 (a y b) ,500 (c y d) y 550 °C (e y f).	35
Fig.8 Micrografías de la esponja de Ni selenizada a 550 °C/2h a a) 1100 y b) 7500 X.	36
Fig.9 Micrografías del efecto de la concentración del NiCl_2 en la oxidación de la esponja de níquel en las muestras NNC-9 y NNC-10.	37
Fig.10 Micrografías del efecto de la presencia de huecos en la esponja de Ni para la selenización, muestras NNSC-11 y NNSC-12.	38
Fig.11 Difractograma de la muestra NNSC-11.	40
Fig.12 Topografía a) 2D y b) 3D de la muestra NNSC-11.	42

Fig.13 Micrografías TEM en campo claro de las muestras a) NNC-9 y b) NNSC-11.....	43
Fig.14 Patrones de difracción de electrones de área selecta de las muestras a) NNC-9 y b) NNSC-11.....	44
Fig.15 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva de las muestras a) NN-3, b) NS-5 y c) NNSC-11.....	45
Fig.16 Espectros Raman de las muestras a) Ni-foam, b) Ni(OH) ₂ /Ni, c) NS-5 y d) NNSC-11	47
Fig.17 Comparación de las curvas de polarización para HER de las muestras NS-5 y NNSC-11 con Pt y Ni-foam a 5 mV/s.....	49
Fig.18 Comparación de las curvas de polarización para OER de las muestras NS-5 y NNSC-11 con Pt y Ni-foam a 5 mV/s.....	50
Fig.19 Pendientes de Tafel para HER del Pt, Ni-foam y de las muestras NS-5 y NNSC-11 a 5 mV/s.	51
Fig.20 Pendientes de Tafel para OER de Ni-foam, NNS-9 y de las muestras NS-5 y NNSC-11 a 5 mV/s.....	52
Fig.21 Espectro de impedancia electroquímica para a) HER y b) OER de las muestras NS-5 y NNSC-11 a un sobrepotencial de 200 mV.....	54
Fig.22 Pruebas de estabilidad para la muestra NNSC-11 a) cronoamperometría y b) voltamperometría cíclica.	55
Fig.23 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HN-1 vía doble hidrotermal.....	63
Fig.24 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HSN-1 vía doble hidrotermal.....	64

Fig.25 Difractograma de las muestras HSN-1 y HN-1	66
Fig.26 Curvas de polarización para HER de las muestras HN-1 y HSN-1 a 5 mV/s.	68
Fig.27 Curvas de polarización para OER de las muestras HN-1 y HSN-1 a 5 mV/s.	69
Fig.28 Pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-1 y HSN-1 a 5 mV/s.	70
Fig.29 Pendientes de Tafel para OER de las muestras HN-1 y HSN-1 a 5 mV/s.	71
Fig.30 Espectro de impedancia electroquímica para a) HER y b) OER de las muestras HN-1 y HSN-1 a un sobrepotencial de 200 mV.	72
Fig.31 Pruebas de estabilidad (CV) para la muestra HSN-1 de las reacciones a) HER Y b) OER.	74
Fig.32 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HN-2 vía doble hidrotermal 1.....	82
Fig.33 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HSN-2 vía doble	83
Fig.34 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HN-3 vía doble hidrotermal 2.....	83
Fig.35 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HSN-3 vía doble hidrotermal 2.....	84
Fig.36 Difractograma de las muestras HSN-2 y HN-2.	87
Fig.37 Difractograma de las muestras HSN-3 y HN-3.	89

Fig.38 Curvas de polarización para HER de las muestras HN-2 y HSN-2 a 5 mV/s.	91
Fig.39 Curvas de polarización para OER de las muestras HN-2 y HSN-2 a 5 mV/s.	92
Fig.40 Curvas de polarización para HER de las muestras HN-3 y HSN-3 a 5 mV/s.	93
Fig.41 Curvas de polarización para OER de las muestras HN-3 y HSN-3 a 5 mV/s.	94
Fig.42 Pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-2 y HSN-2 a 5 mV/s.	95
Fig.43 Pendientes de Tafel para OER de las muestras HN-2 y HSN-2 a 5 mV/s.	96
Fig.44 Pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-3 y HSN-3 a 5 mV/s.	97
Fig.45 Pendientes de Tafel para OER de las muestras HN-3 y HSN-3 a 5 mV/s.	98
Fig.46 Espectro de impedancia electroquímica para a) HER y b) OER de las muestras HN-2 y HSN-2 a un sobrepotencial de 200 mV.	99
Fig.47 Espectro de impedancia electroquímica para a) HER y b) OER de las muestras HN-3 y HSN-3 a un sobrepotencial de 200 mV.	101
Fig.48 Pruebas de estabilidad (CV) para la muestra HSN-2 de las reacciones a) HER y b) OER.	102
Fig.49 Pruebas de estabilidad (CV) para la muestra HSN-3 de las reacciones a) HER y b) OER.	103

Fig.50 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/Co(CO ₃) _{0.35} Cl _{0.2} (OH) _{1.1} vía hidrotermal.	112
Fig.51 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/CoSe _x vía hidrotermal.	112
Fig.52 Imagen y micrografías de Ni/Ni(OH) ₂ /Co(CO ₃) _{0.35} Cl _{0.2} (OH) _{1.1} vía hidrotermal.	113
Fig.53 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/Co(CO ₃) _{0.35} Cl _{0.2} (OH) _{1.1} vía hidrotermal.	114
Fig.54 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/NiMoO ₄ vía hidrotermal.	115
Fig.55 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/NiMoS ₄ vía hidrotermal.	115
Fig.56 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/NiCoMoSe ₄ vía doble hidrotermal.	116
Fig.57 Termograma de la selenización de una esponja de Ni a hasta 600 °C.	144
Fig.58 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HNS-4 vía doble hidrotermal.....	147
Fig.59 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HNS-4 vía doble hidrotermal.....	148
Fig.60 Difractograma de la muestra HSN-4.....	149
Fig.61 Difractograma de la muestra HNS-4.....	150
Fig.62 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra ENS-1 vía electrodeposición.	153

Fig.63 Micrografías a diferentes magnificaciones de ENNS-2 vía electrodeposición.	154
Fig.64 Difractograma de la muestra ENS-1.....	155
Fig.65 Difractograma de la muestra ENNS-2.	156
Fig.66 Espectro de impedancia electroquímica para HER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-1 y HN-1 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.	158
Fig.67 Espectro de impedancia electroquímica para OER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-1 y HN-1 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.	158
Fig.68 Espectro de impedancia electroquímica para HER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-2 y HN-2 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.	159
Fig.69 Espectro de impedancia electroquímica para OER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-2 y HN-2 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.	160
Fig.70 Espectro de impedancia electroquímica para HER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-3 y HN-3 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.	161
Fig.71 Espectro de impedancia electroquímica para OER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-3 y HN-3 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.	162

NOMENCLATURA

AFM	Microscopia de Fuerza Atómica
CA	Cronoamperometría
CV	Voltamperometría Cíclica
DTA	Análisis Térmico Diferencial
EDXS	Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
HER	Reacción de Evolución de Hidrógeno
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción
LSV	Voltametría Lineal de Barrido
OER	Reacción de Evolución de Hidrógeno
PEIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Potenciostática
SAED	Difracción de electrones de Área Selecta
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
XRD	Difracción de Rayos X

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1. Introducción

En el año 2020, las reservas probadas de hidrocarburos de México eran de 8,062 millones de barriles de crudo equivalente, teniendo un aumento en la producción de petróleo crudo equivalente del 2.1% comparado con las reservas del año 2019. Se tiene un consumo anual aproximado de 867 millones de barriles, esto significaría que sin nuevos reservorios el petróleo alcanzaría para cubrir la demanda por 9.3 años más. Debido a que todas las estimaciones de reservas involucran un grado de incertidumbre y que la búsqueda conlleva un elevado costo en infraestructura y una planeación a largo plazo; resulta necesario disminuir la dependencia energética del país respecto a los combustibles fósiles [1]. Actualmente, la capacidad instalada para la generación de electricidad en México asciende a 70,053 MW, de los cuales 66.8% corresponde a centrales eléctricas convencionales (ciclo combinado, térmica convencional, turbogás, combustión interna y carboeléctrica y el 33.2% restante a fuentes limpias (de los cuales el 54.2 % proviene de centrales hidroeléctricas) [2]. Aunque en este año se tuvo un incremento del 3.7% en la capacidad instalada de energías limpias resulta insuficiente para satisfacer la demanda del país sino se cuenta con el apoyo

de la quema de combustibles fósiles; por lo que resulta necesario el desarrollo de energías alternas para la producción de energía eléctrica.

Concretamente este proyecto se enfoca en el desarrollo de materiales que catalicen la producción de hidrógeno para ser usado en celdas de combustible. Que son dispositivos que convierten la energía química en eléctrica sin la generación de subproductos contaminantes y que pueden ser implementados en vehículos móviles con el fin de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles. Sin embargo, su uso como fuente de energía limpia está en tela de juicio debido a que el método más común para la obtención de hidrógeno es el reformado con vapor de hidrocarburos. Además, la producción de hidrógeno y su empleo posterior en la obtención de electricidad resulta más costosa que el uso de hidrocarburos en plantas termoeléctricas con la misma finalidad. Por esta razón, el desarrollo de materiales que aumenten la eficiencia catalítica en la producción de hidrógeno por electrocatálisis del agua es de suma importancia.

2. Justificación

En la búsqueda de tecnologías alternas de generación de energía limpia se ha impulsado el desarrollo de dispositivos que conviertan la energía química en eléctrica denominados celdas de combustible, estos utilizan como combustibles hidrógeno y oxígeno produciendo energía eléctrica y calor. Este tipo de conversión de energía directa les otorga una eficiencia del 50 al 80 % en comparación con las tecnologías convencionales que utilizan una

conversión en varios pasos es hasta 3 veces mayor. Dentro de las limitaciones que estos dispositivos enfrentan para su uso a gran escala se encuentran la distribución, generación y almacenamiento del combustible para que se pueda competir con la infraestructura desarrollada de los combustibles fósiles.

El uso de celdas de combustible como fuentes de energía limpia depende de la forma de obtención del hidrógeno. Sin embargo, el 96 % del hidrógeno sintetizado en el mundo es producido mediante reformado de hidrocarburos, este método además de usar recursos no renovables conlleva a la obtención de monóxido de carbono como subproducto y a un gasto energético elevado debido a que la producción es llevada a cabo a altas temperaturas (800-1000 °C); por lo que para generar energía eléctrica limpia se ha optado por el desarrollo de procesos alternos de producción de hidrógeno, como lo es la electrólisis del agua, en la cual se utilizan recursos renovables y no se tienen subproductos contaminantes. No obstante, este método también implica un gasto energético elevado debido a que es necesario aplicar un potencial mayor al valor teórico (1.229 V vs RHE) para separar el agua, puesto que presenta una alta energía de activación por su baja conductividad [3]. Para disminuir el sobrepotencial aplicado se utilizan como electrodos materiales que catalicen la reacción.

HER y OER son las 2 medias reacciones involucradas en el proceso de separación del agua. Para llevar a cabo una electrocatálisis eficiente es necesario facilitar HER ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) en el cátodo y la OER ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 +$

$4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) en el ánodo, una representación de este proceso se muestra en la **Figura 1**.

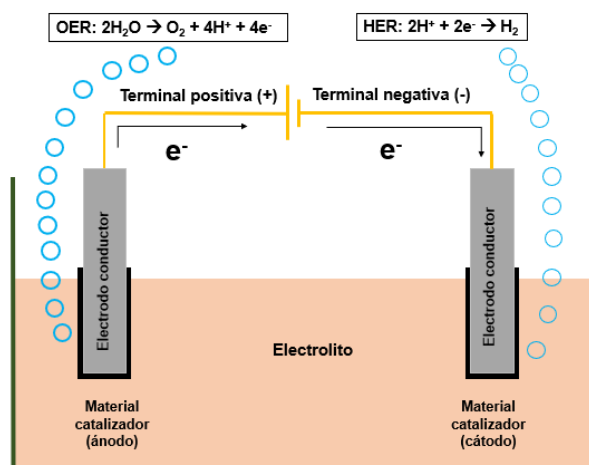


Fig.1 Esquema de la separación del agua por electrólisis [3].

Para que un material pueda ser considerado un buen electrocatalizador debe permitir obtener una alta densidad de corriente a un sobrepotencial mínimo. Los metales del grupo del platino presentan las mejores propiedades para ser utilizados como catalizadores para HER. Sin embargo, sus altos costos y su baja abundancia limitan la producción de hidrógeno a escala práctica [4]. En la búsqueda de materiales que no tengan estas limitantes se han llevado a cabo diversos estudios sobre la aplicación de metales de transición [5], aleaciones metálicas [6-8], óxidos [9-14], nitruros [15-20], carburos [21-26], fosfuros [27-33], sulfuros [34-41] y seleniuros [42-47] de metales de transición como electrocatalizadores HER. Entre los que destacan los calcogenuros de metales de transición con estados electrónicos similares a sus niveles de fermi,

como son el NiS, NiSe₂, WSe₂ y el MoS₂ [48]. Por otro lado, los óxidos de rutenio e iridio son los mejores materiales electrocatalizadores para OER debido a que sobre su superficie ocurre un enlace con intermediarios que facilitan la formación del oxígeno. Sin embargo, su aplicación es limitada debido a su elevado costo y que no son estables en todos los medios (susceptibles a la oxidación). La búsqueda de materiales que sustituyan a estos compuestos resulta más compleja debido a que el proceso es cinéticamente lento porque implica la transferencia de 4 electrones para la formación de la molécula del oxígeno y por lo tanto requiere un gran potencial anódico [49].

Dentro de los materiales alternativos que se han estudiado como catalizadores para OER se encuentran diferentes compuestos de metales de transición y aleaciones a base de níquel, hierro y cobalto como son óxidos/hidróxidos [50-58], fosfuros [59-64], boruros [65-70], Seleniuros [71-77], espinelas [78-83] y óxidos de perovskitas [84-90].

Catalizar las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno es la clave para la implementación de tecnologías de energía renovable. Sin embargo, la reacción de evolución de hidrógeno es llevada a cabo de manera más eficiente en medio ácido y la reacción de evolución de oxígeno en medio alcalino. Esta dificultad de poder integrar la catálisis de ambas reacciones en un solo dispositivo se observa en diferentes publicaciones, como es el caso del reporte de Wang *et al.* en el año 2016, en el que usan como electrocatalizadores CoP en forma de aguja soportado en malla de carbón, obtuvieron un sobrepotencial

para HER de 95 mV y de 281 mV para OER ambos con una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 , en medio alcalino [91]. El resultado para HER es muy bueno, pero para OER es un sobrepotencial muy elevado.

Para un material bifuncional, obtener un sobrepotencial menor a 100 mV para HER y menor a 200 mV para OER a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 se considera lo ideal, según los avances que se llevan en el tema [3]. Para obtener estos sobrepotenciales se han estado implementado diferentes estrategias para optimizar los catalizadores. La primera consiste en la obtención de materiales con defectos puntuales ya sean por vacancias o por dopaje con otros metales, estos defectos propiciarán la formación de sitios activos en donde se llevará a cabo las reacciones de oxidación y reducción aumentando la eficiencia de la catálisis [92]. La segunda reside en aumentar la conductividad eléctrica de los materiales que se utilizan como electrocatalizadores, debido a que la mayoría son compuestos de metales de transición, que son semiconductores, y en ellos el transporte de carga se lleva a cabo lentamente; este aumento de conductividad puede ser llevado a cabo dopando el material con metales, para disminuir su energía de banda prohibida [93], y/o utilizando soportes conductores en donde se fijan los materiales electrocatalizadores, facilitando el transporte de electrones a través de su estructura [94]. Además, se ha reportado que estos soportes ayudan a orientar el crecimiento de los cristales del material facilitando la difusión de los iones a los sitios activos dando como resultado un aumento en la capacidad catalítica del material [95].

Uno de los materiales más estudiados para ser aplicados como electrocatalizadores bifuncionales son los seleniuros de níquel, debido a que presentan una gran estabilidad electroquímica y bajos sobrepotenciales, en el caso del NiSe_2 , alta conductividad en el Ni_3Se_2 debido a su carácter metálico y una elevada actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno en el NiSe . Los seleniuros de níquel han sido soportados en diferentes matrices como son los nanotubos de carbono [96], esponja de níquel [97,98], tela de carbono [99,100], láminas titanio [101], silicio [102] y oro [95] para mejorar su conductividad y aumentar el número de sitios activos. Además, se han probado diferentes métodos de depósito y síntesis del material sobre las matrices, como lo son la síntesis hidrotermal [103], deposición electroquímica [93] y la selenización [104] que permiten controlar el crecimiento del material. Sin embargo, la selenización ha resultado ser el método más adecuado debido a que permite obtener un recubrimiento uniforme de las matrices con un espesor nanométrico. También, se ha optimizado esta propiedad al modificar la estructura de los soportes con el fin de aumentar el área superficial incrementando la cantidad de sitios activos [105].

Se ha reportado que la síntesis de NiSe_2 auto-soportado sobre esponja de Ni y su posterior uso en la separación del agua en medio alcalino permite la formación de oxihidróxidos de níquel que aumentan la catálisis debido a que los hidroxilos forman puentes de hidrógeno debilitando el enlace O-H y en consecuencia disminuyendo la energía necesaria para disociar la molécula del agua [98,106].

3. Hipótesis

El desarrollo de nanocompuestos compósitos de seleniuro de níquel con $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ soportados sobre una esponja de níquel aumenta la eficiencia como material electrocatalizador en las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar compósitos de seleniuro de níquel con $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ para su aplicación como electrocatalizador en las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el compósito de $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ mediante selenización e hidrotermal.
- Sintetizar el compósito de $\text{NiSe}/\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ mediante doble hidrotermal.
- Sintetizar el compósito de $\text{NiSe}_2/\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ mediante doble hidrotermal.
- Sintetizar $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}$ mediante un proceso de selenización por tratamiento térmico.
- Sintetizar NiSe_2/Ni mediante hidrotermal.
- Sintetizar NiSe/Ni mediante hidrotermal.

- Sintetizar $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ mediante el método hidrotermal.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente los materiales obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones de área selecta (SAED), y espectroscopia Raman.
- Realizar el análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDXS).
- Analizar la superficie de los compósitos mediante microscopía de fuerza atómica electroquímica (AFM).
- Evaluar la actividad catalítica del compuesto mediante voltamperometría cíclica y lineal.
- Determinar el sobrepotencial del material para las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno mediante curvas de polarización.
- Determinar el valor de la pendiente de Tafel.
- Determinar la estabilidad de los electrodos mediante cronoamperometría y voltamperometría cíclica.
- Comparar el potencial obtenido en un sistema de 2 electrodos.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Electrólisis

El proceso de separación del agua consiste en dos medias reacciones: HER y OER. Debido al potencial de activación y al proceso de intercambio de especies en la superficie de los electrodos, estas reacciones son cinéticamente lentas y es necesario aplicar un sobrepotencial para mantener una determina densidad de corriente [107]. Las tablas 1 y 2 muestras los pasos de reacción llevados a cabo para las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno en medio ácido y alcalino.

Tabla 1 Mecanismos para la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido y alcalino [108-110].

HER	
Medio ácido	
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	
<i>Paso de Volmer</i>	$H^+ + e^- \leftrightarrow H_{ads}$
<i>Paso de Tafel</i>	$2H_{ads} \leftrightarrow H_2$
<i>Paso de Heyrovsky</i>	$H^+ + H_{ads} + e^- \leftrightarrow H_2$
Medio alcalino	
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	
<i>Paso de Volmer (disociación del agua)</i>	$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2H_{ads} + 2OH^-$
<i>Paso de Tafel</i>	$2H_{ads} \leftrightarrow H_2$
<i>Paso de Heyrovsky</i>	$H_2O + H_{ads} + e^- \leftrightarrow H_2 + OH^-$

Tabla 2 Mecanismos para la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido y alcalino [111-113].

OER	
Medio ácido	
$2 \text{H}_2\text{O}(l) \leftrightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2(g) + 4\text{e}^-$	
1^{er} paso	$\text{H}_2\text{O} + * \leftrightarrow \text{HO}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$
2^o paso	$\text{HO}^* \leftrightarrow \text{O}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$
3^{er} paso	$\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOO}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$
4^o paso	$\text{HOO}^* \leftrightarrow * + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$
Medio alcalino	
$4 \text{OH}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g) + 4\text{e}^-$	
1^{er} paso	$\text{M-OH}^- \leftrightarrow \text{M-OH}_{\text{ads}} + \text{e}^-$
2^o paso	$\text{M-OH}_{\text{ads}} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{M-O}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
3^{er} paso	$\text{M-O}_{\text{ads}} + \text{M-O}_{\text{ads}} \leftrightarrow 2\text{M} + \text{O}_2$
4^o paso	$\text{ó } \text{M-O}_{\text{ads}} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{M-OOH}_{\text{ads}} + \text{e}^-$
5^o paso	$\text{M-OOH}_{\text{ads}} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{M-O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

2.2 Técnicas de síntesis

2.2.1 Síntesis hidrotérmica

La síntesis hidrotérmica o hidrotermal consiste en reacciones heterogéneas, regularmente para sintetizar materiales inorgánicos en medios acuosos, en donde se utiliza un sistema cerrado a volumen constante, este es calentado a temperaturas mayores del punto de ebullición del solvente para generar un aumento en la presión, estos parámetros termodinámicos se suelen variar para obtener la propiedad buscada de los materiales. Este método de síntesis permite controlar la morfología y el tamaño de las partículas al utilizar diferentes cosolventes o agentes acomplejantes.

La síntesis hidrotérmica ofrece muchas ventajas sobre los métodos de síntesis cerámicos convencionales y no convencionales. Se pueden preparar todo tipo de formas en que se encuentran los materiales cerámicos (polvos, fibras, monocristales, revestimientos). Además, a diferencia de métodos que utilizan equipos específicos, los costos en instrumentación y precursores son mucho menores. Desde una perspectiva medio ambiental este método produce una menor contaminación debido a que se utiliza una temperatura baja de síntesis [114].

2.2.2 Selenización

Este método es ampliamente utilizado debido a la facilidad para llevarlo a cabo y a que no es necesario utilizar algún equipo especial. Además, de permitir una selenización de manera homogénea sobre la superficie del sustrato.

La selenización por tratamiento térmico consiste en colocar un sustrato junto a selenio en polvo en un horno tubular a una determina temperatura y tiempo. A partir de 220°C el selenio en polvo se comienza a sublimar y es acarreado por un gas inerte dentro del tubo hacia el sustrato. Este es depositado y dependiendo del sustrato puede reaccionar con él (**Figura 2**).

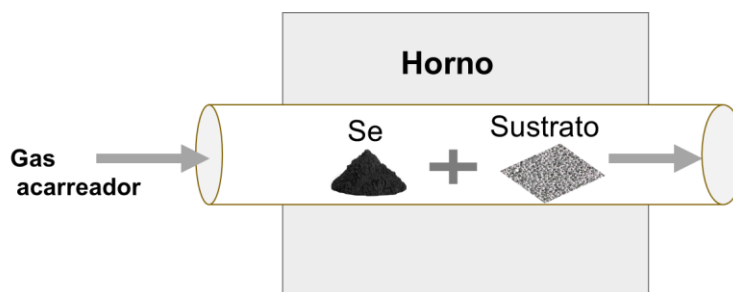


Fig.2 Esquemización del proceso de selenización por tratamiento térmico en un horno tubular.

2.2.3 Electrodeposición

La electrodeposición consiste en aplicar un potencial para que se lleve a cabo una reacción de reducción sobre un electrodo. Se puede llevar a cabo de dos formas: en la primera el material del ánodo es oxidado y este migra al seno de la disolución para posteriormente reducirse sobre la superficie del cátodo. En la segunda se utiliza un electrólito con el material a reducir disuelto y se usa como ánodo un material conductor inerte (**Figura 3**).

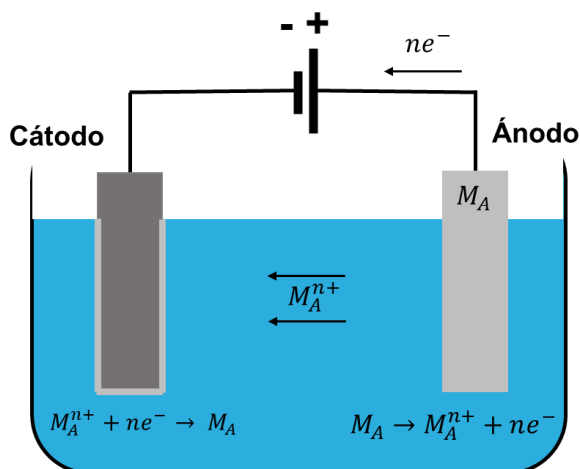


Fig.3 Representación del proceso de electrodeposición.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es un método usado para identificar las fases y estructura cristalina presentes en una muestra sólida, observada por la dispersión del patrón de un haz de rayos X sobre una red plana formada por un arreglo uniforme de átomos.

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde una fracción es dispersada nuevamente y restante pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: que el espaciado entre las capas de átomos sea el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido utiliza un microscopio que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, dando información morfológica y de composición química (dependiendo de los detectores acoplados al equipo). Es una técnica muy versátil debido a su alta resolución (decenas de Å).

En la parte superior de la columna se encuentra el emisor de electrones, que genera un haz de electrones, éste es conducido y dirigido por lentes electromagnéticas, el sistema de deflexión mueve el haz para hacer un barrido superficial del material, produciendo señales por la interacción del haz con el espécimen. Estas señales (rayos secundarios, rayos retrodispersados y rayos X entre otros) son colectadas por detectores y cada uno de ellos nos brindan información específica, los rayos secundarios producen imágenes SEI (imagen de electrones secundarios) de morfología superficial de la muestra, los electrones retrodispersados producen imágenes con diferente brillo en función de la composición química y topografía de la superficie BEI (imagen de electrones retrodispersados) y los Rayos X, EDXS (espectroscopía de energía dispersiva de rayos X) obtiene información cualitativa de la composición química de la muestra, realizando un análisis semicuantitativo de los elementos detectados,. Como desventaja las muestras tienen que ser colocadas en una cámara de alto vacío (10^{-2} - 10^{-6} torr) para eliminar las partículas del aire, que interfieren en la imagen obtenida.

Para obtener micrografías de buena calidad se requiere que las muestras se encuentren libres de humedad y sean conductoras. Para los análisis de muestras no conductoras (orgánicas, biológicas, vidrios, polímeros) necesitan una cubierta metálica para lograr su observación, generalmente una cubierta de oro, cobre o algún otro metal.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite caracterizar una gran variedad de materiales, como nanoestructurados, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas, biomateriales.

2.3.3 Espectroscopia Raman

La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con un centro de dispersión, dando lugar a la dispersión de la luz incidente. Estas interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones de las moléculas, produciendo momentos eléctricos oscilantes que emiten radiación en todas las direcciones.

Existen dos tipos básicos de dispersión:

- Elástica: Misma frecuencia que la luz incidente, conocida como dispersión Rayleigh.
- Inelástica: Se divide en dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (Raman Stokes) y, la que tiene frecuencia más alta (Raman anti-Stokes) que la luz incidente.

La espectroscopia Raman se fundamenta en la dispersión inelástica de la luz, también conocida como dispersión Raman. En la cual la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar los electrones a un nivel electrónico de mayor energía, por lo que sólo se logra cambiar el estado vibracional de la molécula. Debido a que solo una fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, las líneas Raman son muy débiles (10^{-6} de la intensidad de la línea Rayleigh), por lo que es necesario utilizar un láser de alta densidad energética para facilitar la detección de las señales.

Esta técnica es ampliamente utilizada debido a que puede diferenciar estructuras químicas formadas por varios o un solo elemento. Además, no es una técnica destructiva (pero si puede afectar la superficie de la muestra dependiendo de la potencia del láser), no es necesario realizar una preparación de la muestra, se pueden analizar muestras de diferentes tamaños, se pueden analizar muestras selladas en contenedores y es muy sensible a pequeños cambios químicos y estructurales lo que permite una gran cantidad de aplicaciones.

2.3.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Es una técnica que utiliza un instrumento capaz de detectar fuerzas atómicas o moleculares del orden de los nanonewton que se basa en la interacción entre una sonda con punta de diámetro nanométrico y una muestra. Consiste en ir rastreando una muestra con una punta fina que es capaz de registrar continuamente su topografía, debido al comportamiento mecánico de las diferentes zonas de la muestra.

En microscopia de fuerza atómica se puede trabajar en diferentes modos:

- Modo de contacto: muestras en aire y líquido (medición de rugosidad superficial, altura, forma o distribución de objetos superficiales)
- Modo de amplitud modulada: muestras en aire y líquido (imagen de fase, medidas de contraste composicional de los materiales)
- Medidas mecánicas (tanto en modo de contacto como amplitud modulada): para muestras en aire y líquido, permite obtener de curvas de deflexión-desplazamiento.
- Medición de fuerzas magnéticas: permite observar dominios magnéticos que no son visibles en el modo topográfico.
- Medición de fuerzas eléctricas: permite medir fuerzas eléctricas sobre la superficie de la muestra.
- Nanoidentación: permite obtener información sobre la dureza de la muestra o la adhesión y durabilidad de una película.

Esta técnica se utiliza ampliamente en nanotecnología para la caracterización y visualización de materiales

Como ventaja se tiene que las muestras no necesitan una preparación previa y no es necesario realizar mediciones en vacío. Además, puede ser utilizada tanto en aire como en líquidos.

2.3.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica que utiliza un equipo que acelera un haz de electrones que colisionan con una muestra

suficientemente delgada para atravesarla. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X. Los electrones que son transmitidos son conducidos y modulados por unas lentes electromagnéticas para formar una imagen final sobre una cámara de carga acoplada que puede tener miles de aumentos con una alta definición. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponde al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen proporciona información sobre la estructura de la muestra (amorfa o cristalina). Además, si la muestra tiene un grado de cristalinidad las familias de planos pueden cumplir la condición de Bragg y difractan de forma coherente el haz incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central que nos dan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes en la muestra.

2.4 Técnicas electroquímicas

2.4.1 Voltamperometría cíclica (CV)

Esta técnica se basa en la aplicación de un rango de potencial cíclico midiendo la corriente obtenida, permite el estudio de las propiedades redox de los materiales. En electrocatalizadores proporciona información cualitativa sobre catalizadores y reacciones electroquímicas, como la respuesta

electroquímica de los catalizadores con el electrolito y su actividad catalítica. Esta técnica también es utilizada como un parámetro para determinar la estabilidad de los electrodos, esto se lleva a cabo al realizar muchos ciclos en un determinado rango de potencial.

Nota: Existe una convención para el signo de la corriente, para la reducción se usa el signo negativo y para la oxidación el signo positivo.

2.4.2 Voltametría lineal de barrido (LSV)

Esencialmente la voltametría lineal de barrido es lo mismo que la voltamperometría cíclica, pero aplicando el potencial en un solo sentido. A diferencia de la voltamperometría cíclica, que es más utilizada para determinar los potenciales de reacciones redox, esta se enfoca en hacer un barrido lineal de potencial a una baja velocidad.

2.4.3.1 Pendiente de Tafel

Como tal la pendiente de Tafel no es una técnica electroquímica, esta se basa en un tratamiento matemático derivado de datos obtenidos mediante voltametría lineal de barrido. Esta relaciona la velocidad de una reacción electroquímica con el sobrepotencial. La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación de Butler-Volmer en el caso de $|\eta| > 100$ mV. Esta asume que las concentraciones en el electrodo es igual que en el seno de la disolución, permitiendo que la corriente se exprese como una función del potencial. En otras palabras, supone que la velocidad de transferencia de masa del electrodo es mucho mayor que la velocidad de reacción y que la reacción está dominada por la velocidad de reacción química más lenta [115]

En electrocatalizadores la pendiente de Tafel se utiliza para determinar la cinética y los mecanismos de reacción. En teoría, la reacción HER involucra 3 pasos: reacciones de Volmer, Tafel y Heyrovsky que son expresadas en las siguientes ecuaciones [116]:



Para OER resulta difícil determinar su mecanismo de reacción debido a la imposibilidad de identificar las especies intermedias y a los 4 electrones involucrados por lo que no se puede dar un valor a cada reacción. Las reacciones involucradas se muestran en la **Tabla 2**.

2.4.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene aplicaciones en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética, o en el estudio de procesos de interés tecnológico y científico como los de electrocatálisis, la obtención de productos electrodepositados, la corrosión, entre otros. La técnica consiste en aplicar una señal armónica de voltaje con una amplitud del orden de los milivoltios y cuya frecuencia se hace variar, generalmente entre milihertz y algunos megahertz. Se mide la corriente que circula por el circuito

formado para analizar e interpretar la impedancia compleja (Z) del sistema. Para interpretar el resultado se utiliza un software que permita simular el diagrama obtenido y transformarlo a un circuito eléctrico.

La siguiente sección para el caso de especies adsorbidas se añadió para una mejor descripción.

2.4.4.1 Curvas de impedancia en el caso de especies adsorbidas

Para la admitancia con especies adsorbidas se deben de considerar dos casos generales, dependiendo del signo del parámetro B:

1. $B < 0$

En este caso la admitancia faradaica puede ser descrita como:

$$Y_f = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{B}{j\omega + C} \quad (1)$$

Esta cambia de R_{ct}^{-1} a muy altas frecuencias a $R_{ct}^{-1} + |B|/C$ a muy bajas frecuencias. La impedancia faradaica es descrita como:

$$Z_f = \frac{1}{Y_f} = R_{ct} + \frac{R_{ct}^2 |B|}{j\omega + C - R_{ct} |B|} \quad (2)$$

Donde:

$$R_a = \frac{R_{ct}^2 |B|}{C - R_{ct} |B|} \text{ y } C_a = \frac{1}{R_{ct}^2 |B|} \quad (3)$$

El límite de impedancia faradaica a frecuencia infinita también llamado impedancia de transferencia (R_t), mientras que el límite a frecuencia cero es llamada resistencia de polarización (R_p):

$$\lim_{w \rightarrow 0} (Z_f) = R_p \text{ y } \lim_{w \rightarrow \infty} (Z_f) = R_t \quad (4)$$

En este caso $R_p = R_{ct} + R_{ct}^2|B|/(C - R_{ct}|B|)$ y $R_t = R_{ct}$. La ecuación representa una conexión en serie de la resistencia de transferencia de carga con una conexión en paralelo de la resistencia R_a y la pseudocapacitancia C_a . El circuito equivalente se muestra en la **Figura 4**. Los diagramas observados dependen del signo del denominador R_a .

A) $C - R_{ct}|B| > 0$

En este caso todos los elementos son positivos y la impedancia faradaica representa un semicírculo en el plano complejo. Cuando $C_a \gg C_{dl}$, la impedancia total es representada por dos semicírculos. Cuando $A \gg |B|/C$ la impedancia faradaica es igual R_{ct} . La curva del plano complejo es representada por un semicírculo capacitivo.

B) $C - R_{ct}|B| = 0$

En este caso la impedancia faradaica es:

$$Z_f = R_{ct} - j \frac{1}{wC_a} \quad (5)$$

Que corresponde a una conexión en serie de R_{ct} y C_{dl}

C) $C - R_{ct}|B| < 0$

En este caso el parámetro R_a es negativo y es representado en la curva del plano complejo por un trazo que forma un semicírculo incompleto que antes de formarse se regresa a valores negativos del plano real

2.B=0

Cuando B=0 la impedancia faradaica es real y es igual a R_{ct}. Este evento es representado por un semicírculo que termina en una línea constante.

3.B>0

En este caso la admitancia faradaica es dada por:

$$Y_f = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{B}{j\omega + C} = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{R_o + j\omega L} \quad (6)$$

Con

$$R_o = C/B \text{ y } L = 1/B$$

Y la impedancia faradaica por:

$$Z_f = \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{R_o + j\omega L}} \quad (7)$$

Que corresponde a la conexión en paralelo de la resistencia a la transferencia de carga con una conexión en serie de la resistencia R_o y la inductancia L. En este caso, R_p=R_{ct}R_o/(R_{ct}+R_o). El circuito equivalente se muestra en la **Figura 4**. A bajas frecuencias se puede observar un bucle de un elemento pseudoinductivo [117].

Este análisis para absorción de una especie se basa en isoterma de Langmuir. Estos gráficos se describen mediante varios circuitos equivalentes, que son sólo las representaciones eléctricas de los fenómenos interfaciales. Se tiene conocimiento que, no hay capacitancias, inductancias o resistencias reales en el circuito (proceso faradaico). Estos parámetros se originan en el

comportamiento de las ecuaciones cinéticas y son funciones de las constantes de velocidad, coeficientes de transferencia, potencial, coeficientes de difusión, concentraciones, etc. Además, todos estos parámetros son altamente no lineales, es decir, dependen del potencial del electrodo.

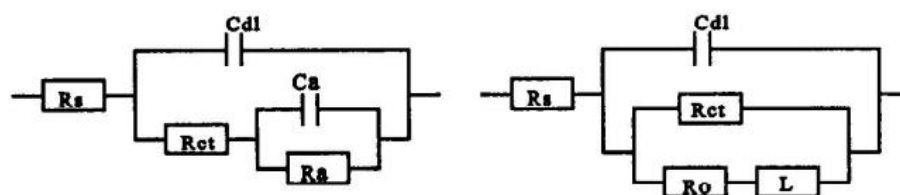


Fig.4 Circuito equivalente para el caso de una especie adsorbida: (a) para $B < 0$ y (b) $B < 0$.

2.4.5 Cronoamperometría (CA)

La cronoamperometría es un método de paso de potencial, también conocida como electrólisis a potencial constante, amperometría a potencial controlado y electrólisis de pulso de potencial. En su forma más simple, consiste en aplicar un potencial específico por un determinado tiempo y medir la corriente generada. Una de sus variantes es la cronocoulometría en la que la corriente se integra con respecto al tiempo para obtener la carga, que es representada en función del tiempo [117].

En materiales electrocatalizadores se utiliza como un método para determinar la estabilidad de los electrodos al aplicar un potencial constante por un determinado tiempo y ver la pérdida en eficiencia de producción de hidrógeno.

Cabe aclarar que esta técnica se puede realizar en sistemas de 2 o 3 electrodos.

2.5 Evaluación de la capacidad de producción de hidrógeno y oxígeno

Se llevaron a cabo pruebas de voltamperometría cíclica para determinar los potenciales a los que se lleva a cabo la oxidación y reducción del agua, utilizando un sistema de 3 electrodos en donde se utilizó los materiales sintetizados como electrodos de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO como referencia, utilizando como electrolito una solución 1 M de KOH. Posteriormente, se realizó el tratamiento matemático de la ecuación de Tafel para determinar el valor de la pendiente. Además, se llevaron a cabo pruebas de estabilidad de los electrodos mediante cronoamperometría y voltamperometría cíclica.

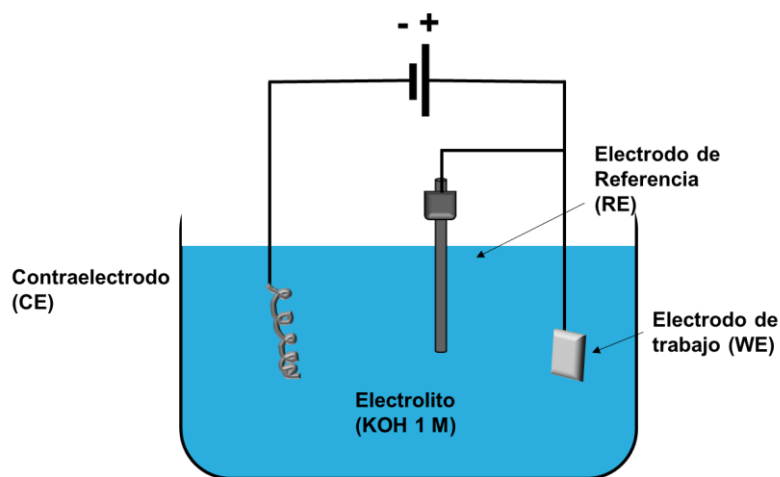


Fig.5 Esquema de una celda de 3 electrodos.

CAPÍTULO 3: $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{Ni}$

3.1 Introducción

Los materiales basados en níquel han recibido gran interés en el área de conversión de energía debido a su abundancia, accesibilidad y bajo costo. Como se mencionó en el capítulo 1 los calcogenuros de níquel tienen diferentes estados de valencia que dan lugar a diferentes fases, dentro de estos los seleniuros han mostrado un excelente rendimiento para las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno. En particular, el Ni_3Se_2 es un compuesto que debida a su estructura posee un carácter metálico lo que lo hace más competitivo en comparación de otros catalizadores, que tienden a ser semiconductores [118]. En este capítulo se sintetizó por vía hidrotermal-selenización y se probó su capacidad como electrocatalizador bifuncional del compuesto $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{Ni}$.

1.2 Materiales y métodos

3.2.1 Procedimiento experimental

En la literatura se reporta que los métodos de síntesis más adecuados para tener un control morfológico de estructuras tridimensionales son: método hidrotermal, electrodeposición y selenización. Por esto se decidió sintetizar el compuesto por las 3 vías para realizar una comparación. La síntesis principal consiste en dos pasos 1) hidrotermal y 2) tratamiento térmico. La segunda por

electrodeposición y la tercera por doble hidrotermal. Los resultados de la síntesis secundaria se exponen en el apartado de anexos.

En la vía principal de síntesis para este compósito se recurrió a un proceso en dos etapas, el primero consiste en la oxidación de la esponja de níquel para obtener el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por el método hidrotermal en el cual se utilizó una esponja de 1 cm^2 que fue colocada en un reactor al 80 %v/v, usando como solvente agua desionizada. La tabla muestra las diferentes condiciones que fueron utilizadas en los experimentos.

Tabla 3 Factores utilizados en la primera etapa para la síntesis del compósito.

Factores			
Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Volumen (%)	NiCl_2 (mM)
18	160	80	0.1
24	180		1.6
70			

La segunda etapa consiste en una selenización mediante tratamiento térmico en el cual se selenizó la esponja de níquel con el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ usando selenio en polvo. La tabla 4 muestra las diferentes condiciones que fueron utilizadas en los experimentos.

Tabla 4 Factores utilizados en la segunda etapa para la síntesis del compuesto.

Factores		
Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Cantidad de Se (mg)
1	550	50
2	500	100
	450	

La **Tabla 5** muestra las condiciones experimentales probadas con las diferentes variaciones de factores expuestas en las **Tablas 3 y 4**.

Tabla 5 Condiciones experimentales utilizadas para la síntesis del compuesto vía hidrotermal con tratamiento térmico.

Nomenclatura	Producto	Condiciones experimentales	
		Hidrotermal	Selenización
NN-1	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	160 °C/ 24h/ 80 %Vol.	--
NN-2	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	160 °C/ 70h/ 80 %Vol.	--
NN-3	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	--
NN-4	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	160 °C/ 70h/ 80 %Vol.	--
NS-5	$\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}$		550 °C/ 1h
NNS-6	$\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	450 °C/ 2h
NNS-7	$\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	500 °C/ 2h
NNS-8	$\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	550 °C/ 2h
NNC-9	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	--
NNC-10	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	--

NNSC-11	$\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	550 °C/ 1h
NNSC-12	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	550 °C/ 1h

3.2.2 Caracterización

Los equipos utilizados para la caracterización fueron:

XRD: Se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser con una lámpara de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ de 5° a 90° con un paso de 0.05° y con un tiempo por paso de 0.5s, comparando los difractogramas obtenidos con los reportados en la base de datos PDF2-ICDD 2013 (International Centre Of Diffraction Data).

SEM: Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Mini-SEM JOEL NeoScope a 15 keV y alto vacío para obtener las micrografías y un microscopio electrónico de barrido JEOL 6010 Plus para el análisis elemental por EDXS a 10 keV.

Raman: Se utilizó un espectroscopio Micro-RAMAN DXR Thermoscientific con un láser de 780 nm, con una apertura de $50 \mu\text{m}$ y una potencia de 24 W.

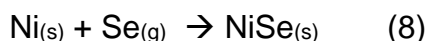
TEM: Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión FEI-Titán G2 80-300 en campo claro para obtener las micrografías y SAED para obtener los patrones de difracción de electrones.

AFM: Se utilizó un microscopio de fuerza atómica CoreAFM en medición de modo dinámico.

Para las pruebas electroquímicas se utilizó un sistema de 3 electrodos en estado estacionario, se usó como electrodo de trabajo los materiales utilizados, un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO como referencia. El esquema de este sistema se muestra en la **Figura 5** del apartado 2.5. El equipo utilizado fue un potenciostato Biologic VMP3.

3.2.3 Mecanismo de reacción

El mecanismo que se lleva a cabo en la reacción comienza después de pasar los 220°C , temperatura a la cual el Se en polvo se sublima, este reacciona con el Ni formando NiSe. Después, en NiSe reacciona con Ni para formar el Ni_3Se_2 . Las reacciones que corresponden a este mecanismo son las siguientes:



De acuerdo con el diagrama de fases de Ni-Se, a una menor cantidad de Ni se forma el Ni_3Se_2 ; sin embargo, los experimentos realizados no cumplen las condiciones debido a que no se tiene una mezcla homogénea y el Se sublimado es acarreado por N_2 . Por lo que la cantidad de Se en contacto con la esponja de Ni es mínima permitiendo cumplir las condiciones para que se forme el Ni_3Se_2 [119].

3.3 Disposición de residuos

Residuos	Colector
Residuos de los lavados del material con agua.	A
Residuos de los lavados del material con etanol y acetona.	C
Electrodos de Ni con Ni_3Se_2 y $\text{Ni}(\text{OH})_2$	B
Material impregnado con sólidos (Ni , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , Ni_3Se_2).	Basura Industrial

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Microscopia electrónica de barrido

La metodología establecida consta de dos pasos. El primero, consiste en la formación de láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre la superficie de una esponja de níquel. Para esto, se llevaron a cabo una serie de pruebas experimentales (descritas en la **Tabla 3**) que nos permitieran obtener láminas de espesor nanométrico que al oxidarse y formar el par $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ reduzca la sinterización provocada por el aumento de volumen del 300% y, por lo tanto, se mantenga constante el área superficial en la reacción de reducción y oxidación [120]. La muestra NN-3 fue la que presentó una distribución de espesor menor y corresponde a la síntesis llevada a cabo a 180 °C/ 18h. Sin embargo, las 4 muestras presentan un crecimiento de láminas localizado, debido principalmente a la estructura tridimensional de la esponja de níquel (**Figura 6**).

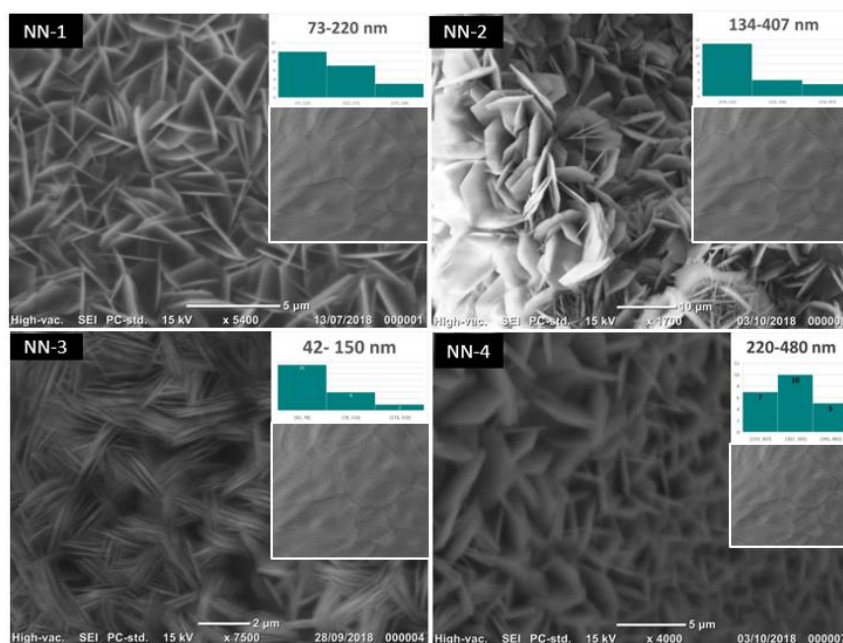


Fig. 6 Micrografías del efecto del tiempo de reacción en la oxidación de la esponja de níquel a diferentes condiciones de reacción vía hidrotermal para las muestras NN-1, NN-2, NN-3 y NN-4.

El segundo paso de la metodología consistió en la selenización de la esponja de níquel para lo cual se llevó a cabo la reacción hasta 600 °C realizando un seguimiento mediante DTA/TGA (**Anexo 1**). El análisis térmico mostró que la selenización inició a 300 °C y concluyó a los 500 °C, por lo cual, se decidió realizar pruebas a 3 temperaturas (450, 500 y 550 °C) con el fin de encontrar las condiciones idóneas.

La **Figura 7** muestra las micrografías de las 3 temperaturas de selenización en las que se utilizó una esponja de níquel con láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tratadas a 180 °C/ 18 h. En la muestra a 450 °C (NNS-6) se observa un crecimiento no uniforme de bastones creciendo entre las láminas (a), y en

las zonas de bajo crecimiento forman cúmulos de alambres (b). En la muestra a 500 °C (NNS-7) se observa un crecimiento de alambres cortos que se encuentran distribuidos de manera homogénea entre las estructuras laminares. En la muestra a 550 °C (NNS-8) se observan crecimiento de alambres de manera uniforme, pero en las zonas con baja presencia de láminas (a) los alambres son más cortos en comparación con la zona sin láminas (b).

En este punto, la muestra que presentó una mejor distribución de alambres fue la NNS-8, sin embargo, la falta de homogeneidad de las estructuras laminares sobre la esponja de níquel provocó un crecimiento no uniforme de los alambres. Además, las 3 muestras presentan fragilidad en la esponja, debida a la migración del níquel para formar los diferentes compuestos.

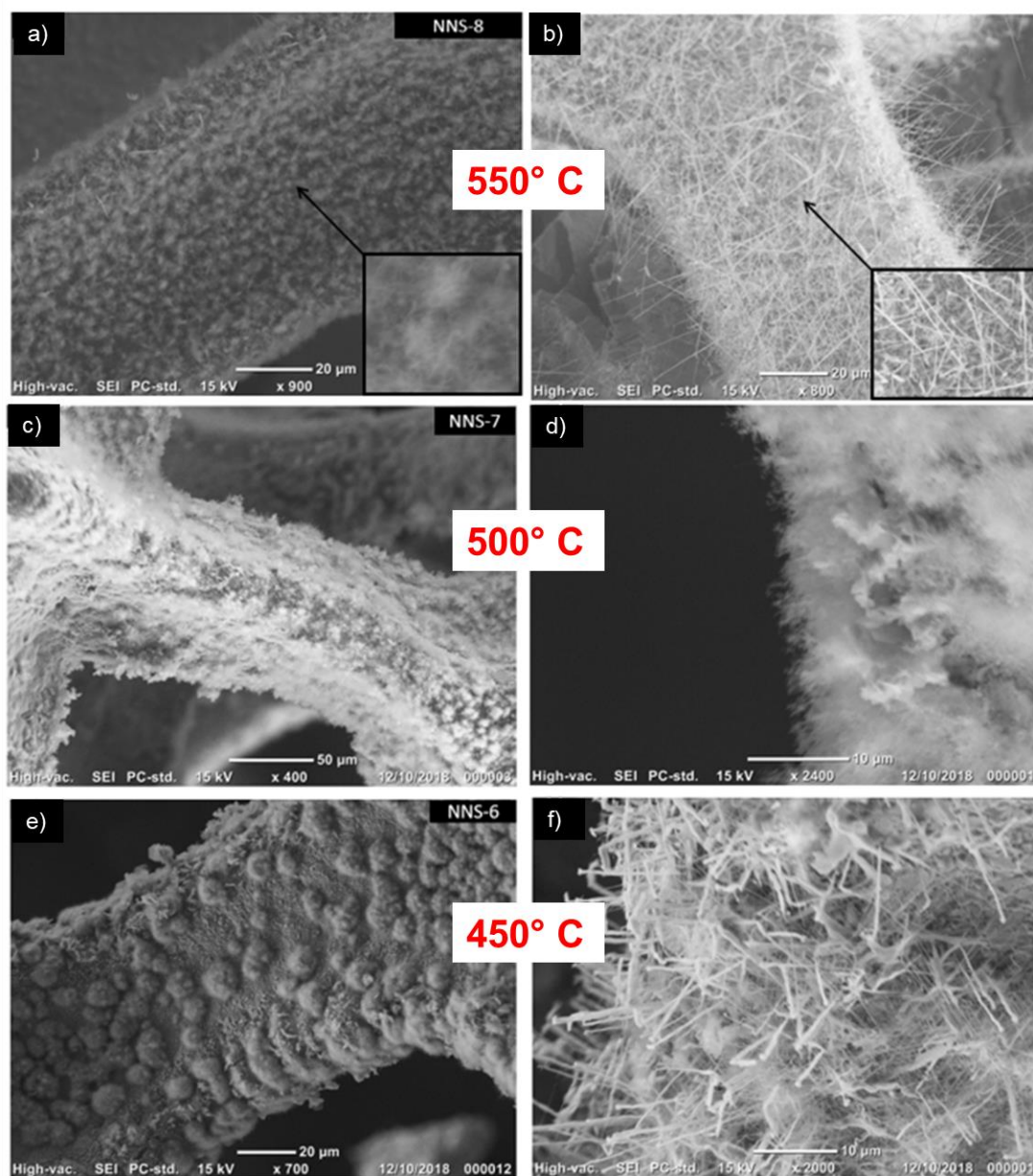


Fig.7 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra NN-3 selenizada a 450 (a y b) ,500 (c y d) y 550 °C (e y f).

Uno de los objetivos propuestos es realizar una comparación del compuesto propuesto con el NiSe_2/Ni . En la **Figura 8** se muestran los resultados obtenidos al tratar térmicamente la esponja de níquel en las condiciones de selenización de la muestra NNS-8. Se observan dos tipos de

morfologías: esferas y alambres en donde predominan las esferas. Estas se encuentran distribuidas homogéneamente sobre la esponja de níquel y presentan un tamaño de partícula que va desde 215 a 541 nm.

Resulta destacable que en las muestras con láminas la morfología predominante son los alambres. Este comportamiento se puede explicar debido a que las láminas ocupan gran parte del área superficial de la esponja limitando el crecimiento del seleniuro.

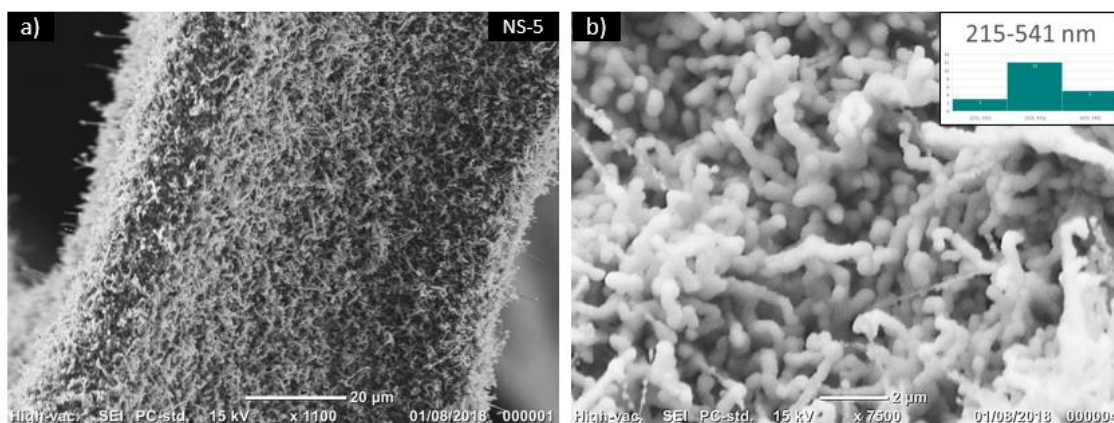


Fig.8 Micrografías de la esponja de Ni selenizada a 550 °C/2h a a) 1100 y b) 7500 X.

Debido a la baja homogeneidad del crecimiento de las partículas y la fragilización de la esponja que presentan las muestras se decidió agregar NiCl_2 en la síntesis hidrotermal como fuente adicional de níquel para que el crecimiento del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fuera más homogéneo y se redujo el tiempo de selenización para disminuir la fragilización de la esponja de níquel.

Para determinar la cantidad de NiCl_2 a utilizar para mejorar la homogeneidad de las estructuras de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se realizaron pruebas a

diferentes concentraciones. La **Figura 9** muestra los resultados para 0.1 mM (NNC-9) y 1.6 mM (NNC-10). En la micrografía de la muestra NNC-9 se observa una distribución homogénea sobre la esponja de níquel, además, las láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ presentan un espesor de 30 a 115 nm. La muestra NNC-10 también presenta una distribución homogénea sobre toda la esponja de níquel, pero tiene una mayor saturación de láminas debido a que la solución de NiCl_2 es más concentrada. Esta tiene un espesor de 68 a 182 nm.

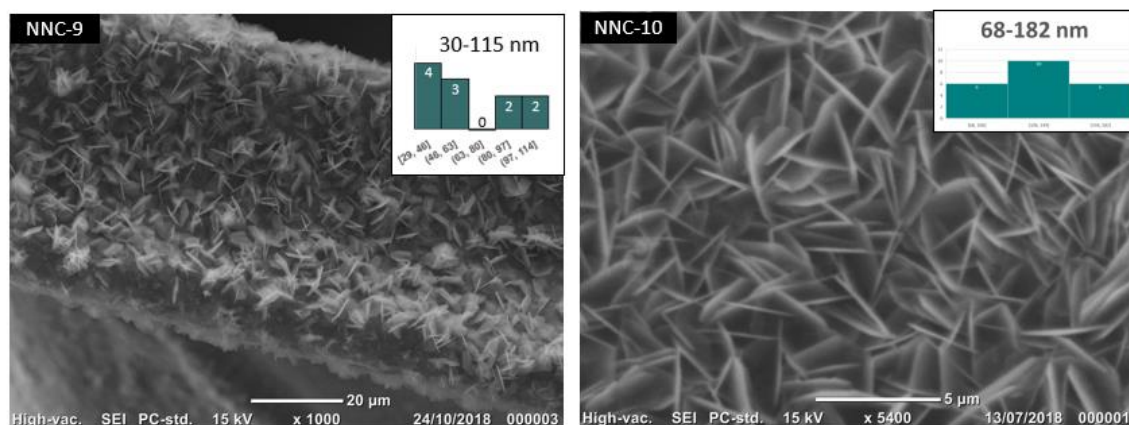


Fig.9 Micrografías del efecto de la concentración del NiCl_2 en la oxidación de la esponja de níquel en las muestras NNC-9 y NNC-10.

Debido a que las muestras NNC-9 y NNC-10 presentaron una alta homogeneidad se decidió selenizar ambas a 550 °C disminuyendo el tiempo a una hora. La **Figura 10** muestra los resultados de la selenización. Para la muestra NNSC-11 se observa un crecimiento homogéneo de alambres con un espesor que varía de entre 50 a 170 nm. Sin embargo, en la micrografía de la muestra NNSC-12 no hubo un crecimiento de alambres, en su lugar, se observa un depósito amorfo de partículas. Este comportamiento se debe a que

las láminas de níquel llenaron la superficie de la esponja de níquel formando una película donde no había huecos para que se diera el crecimiento de los alambres.

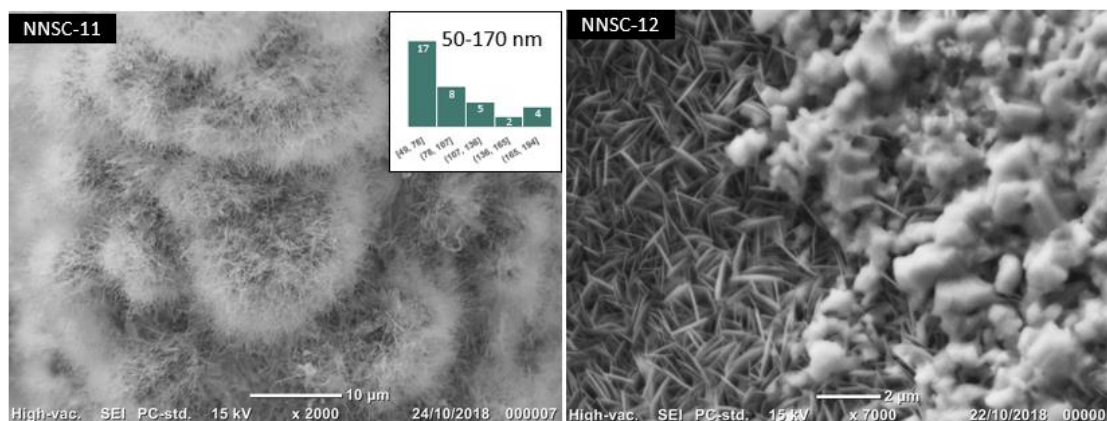


Fig.10 Micrografías del efecto de la presencia de huecos en la esponja de Ni para la selenización, muestras NNSC-11 y NNSC-12.

3.4.2 Difracción de rayos X

En este apartado se presentan los resultados generales de difracción de rayos X de las muestras $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ (NNC-9), $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}$ (NS-5) y $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ (NNSC-11). Los 3 patrones de difracción de la **Figura 11** presentaron 3 reflexiones intensas a 44.5° , 51.9° y 76.5° en 2θ , estas reflexiones corresponden a los planos cristalográficos (100), (200) y (220), respectivamente, del Ni metálico (ficha PDF: NIST-065-2865), lo que indica que los rayos X atraviesan la muestra hasta llegar a la esponja de Ni. Estas reflexiones del Ni metálico tienen una mayor intensidad (# cuentas) que los otros materiales, esto se debe a que este se encuentra presente en mayor

cantidad. Además, al utilizar un cátodo de cobre como fuente de rayos X las muestras con níquel presentan fluorescencia que enmascara las reflexiones de baja grado de cristalinidad. Las otras reflexiones en la **Figura 11a** a un ángulo 2θ de 19.3° , 33.1° , 38.6° , 59.1° y 62.8° corresponden a los planos de la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (001), (100), (101), (110) y (111), respectivamente, con la ficha PDF: ICDD-014-0117. En el difractograma de la muestra NS-5 (**Figura 11b**) sólo se pudieron indexar las señales del Ni metálico, no se encontraron señales que correspondieran a algún seleniuro de níquel u óxido de níquel. Sin embargo, como en SEM se observaron estructuras en forma de barras compuestas por esferas, podría significar que el seleniuro de níquel se encuentra amorfo y, por lo tanto, no se puede detectar y al igual que en la muestra anterior la alta cristalinidad del níquel metálico y su fluorescencia pueden estar enmascarando algunas reflexiones. En la **Figura 11c** se muestra el difractograma de la muestra NNSC-11 en donde sus reflexiones corresponden a 3 fases níquel metálico (ficha PDF: NIST-065-2865), β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (ficha PDF: ICDD-014-0117) y a la fase ortorrómbica del Ni_3Se_2 (ficha PDF: ISCD-077-3110), esta última con reflexiones en 2θ 20.9° , 29.6° , 30.0° , 36.6° , 37.2° , 42.6° , 47.7° , 48.2° , 52.5° y 52.8° que corresponden a los planos cristalográficos (101), (110), (012), (021), (003), (202), (211), (113), (300) y (122). Además, no se observó ninguna reflexión característica de óxidos de níquel, por lo que no ocurrió deshidratación del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ después de la selenización a 550°C .

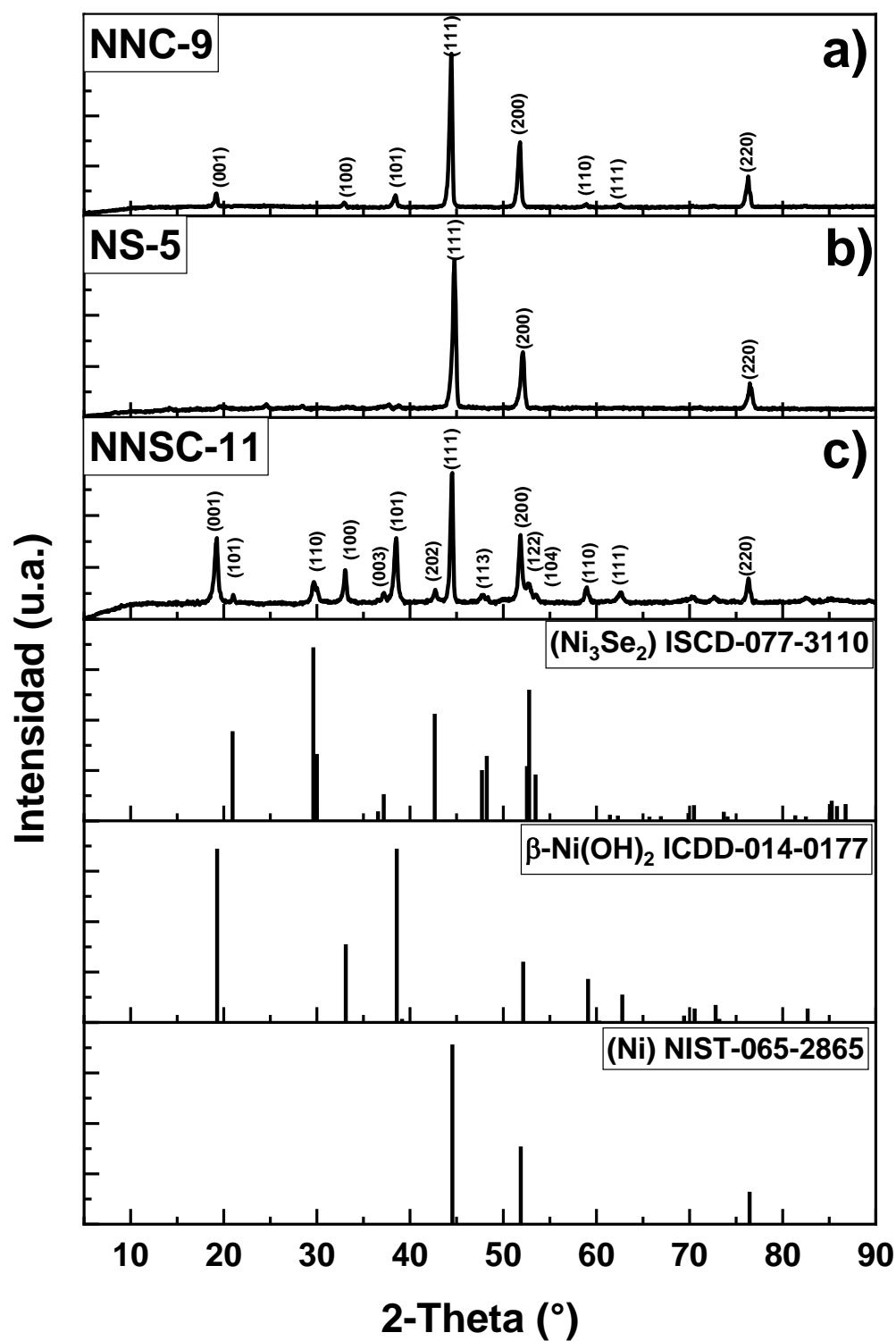


Fig.11 Difractograma de la muestra NNSC-11.

El Ni_3Se_2 puede presentar 2 tipos de morfología esférica y alámbrica. Por SEM se observa que la muestra NNSC-11 presenta estructuras alámbricas para el Ni_3Se_2 por lo que se corrobora lo obtenido en XRD. Además, la muestra NS-5 presenta ambas morfologías, pero no difracta por lo que el seleniuro de Ni amorfo debe de corresponder a la fase ortorrómbica. En literatura la fase en la que se ha obtenido menor sobrepotencial para HER es la cúbica y aunque también presenta un bajo sobrepotencial para OER no es la ideal [95], ocurriendo lo contrario en las fases hexagonal [121] y ortorrómbica [118]. Por tanto, obtener una mezcla de fases resulta benéfica para su empleo como catalizador bifuncional.

3.4.3 Microscopia de fuerza atómica

En la **Figura 12a** se muestra una micrografía de la topografía en 2D de la muestra NNSC-11, en donde se observa un conjunto de alambres de Ni_3Se_2 que salen de entre las láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y se encuentran distribuidas aleatoriamente en las orillas de la imagen. La **Figura 12b** corresponde a la topografía en 3D, en esta imagen se observan con mayor claridad la distribución de las láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y los alambres del Ni_3Se_2 . Estas micrografías nos permiten corroborar que el crecimiento de los alambres se da entre los espacios libres de la esponja de níquel y que las láminas tienen un espesor aproximado de 150 nm, todo esto observado por microscopía electrónica de barrido en la **Figura 5**.

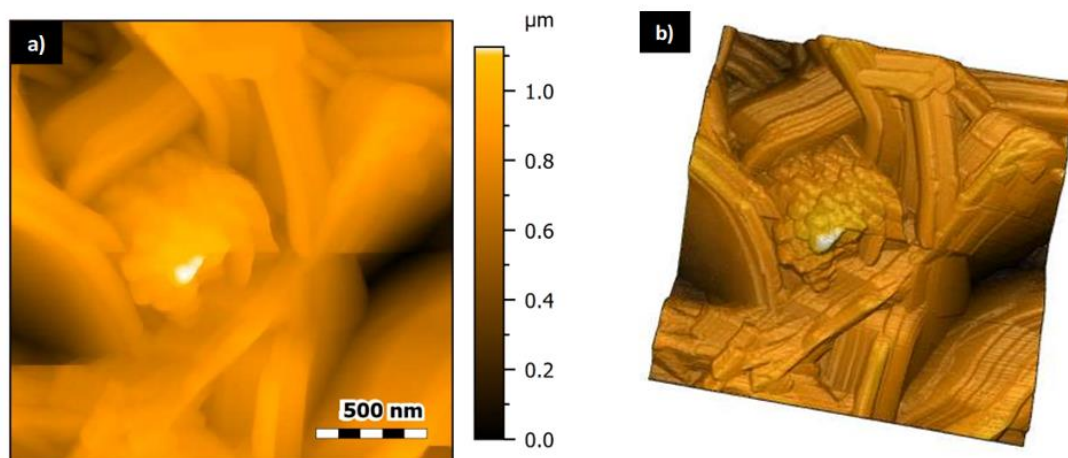


Fig.12 Topografía a) 2D y b) 3D de la muestra NNSC-11.

3.4.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la **Figura 13** se muestran dos micrografías en campo claro de las muestras NNC-9 (a) y NNSC-11 (b). En la **Figura 13b**, se observa un conjunto de láminas plegadas que tiene un diámetro de varios cientos de nanómetros, este plegado de en láminas es característico de muestras delgadas. En la **Figura 13b**, se observa el crecimiento de un alambre entre estructuras láminares, corroborando lo obtenido por AFM. El alambre tiene una longitud de 117 nm y un espesor de 21 nm, este espesor es mucho menor a lo obtenido en SEM, este espesor es mucho menor al registrado en las micrografías SEM y se pueden deber a que la resolución del microscopio no permitió observar los alambres de menor espesor.

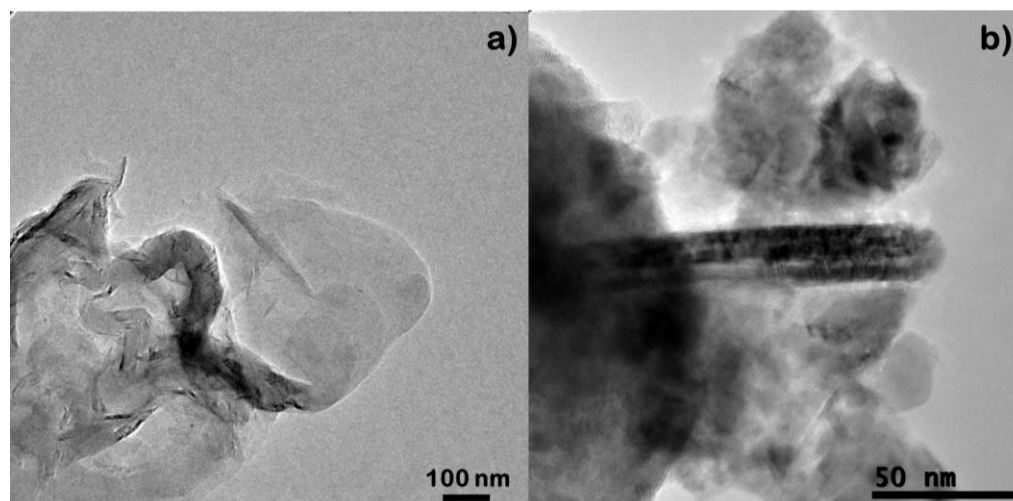


Fig.13 Micrografías TEM en campo claro de las muestras a) NNC-9 y b) NNSC-11.

De las **Figuras 13a** y **13b** se realizó un análisis de difracción de electrones de área selecta (SAED). Los resultados se muestran en la **Figura 14**. En el inciso **a**, los anillos se indexaron para las familias de planos $\{102\}$, $\{111\}$, $\{202\}$ y $\{112\}$ de la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$. En el inciso **b**, se identificaron dos familias de planos diferentes: $\{100\}$ y $\{202\}$ de la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$; y $\{113\}$, $\{021\}$, $\{220\}$, $\{223\}$, $\{404\}$ y $\{202\}$ de la fase ortorrómbica del seleniuro de níquel. Estos resultados corroboran lo obtenido en XRD.

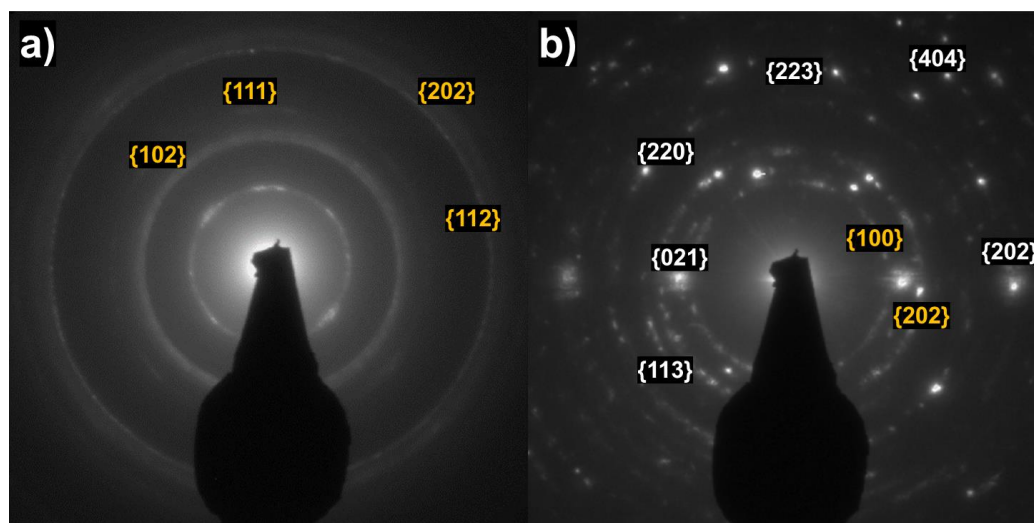


Fig.14 Patrones de difracción de electrones de área selecta de las muestras a) NNC-9 y b) NNSC-11.

3.4.5 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDXS)

EDXS es un análisis semicuantitativo que nos da la relación entre los elementos presentes en las muestras y nos ayuda a confirmar que se obtuvo el compuesto deseado. En el espectro **a)** de la **Figura 15**, la cantidad de O y Ni fue de 53.31 y 39.3%at., respectivamente. Mientras que en el espectro **b)**, los valores fueron 50.98 y 47.06 %at. para Se y Ni, respectivamente. El espectro **c)** corresponde a la muestra NNSC-11 los valores fueron 54.51, 5.00 y 40.49 %at. para el O, Se y el Ni, respectivamente. Para la muestra NN-3 el %at. teórico es 33.3 para el Ni y 66.6 para el O, sin tener en cuenta la participación del H porque no se puede detectar. Para la muestra NS-5 el %at. De Ni es de 60 y para el Se 40. La relación de los porcentajes atómicos obtenidos no coincide con el porcentaje teórico del Ni_3Se_2 en los espectros 3b

y 3c. Esto se debe a que la muestra está compuesta principalmente por el soporte de Ni, lo que hace difícil seleccionar un área que sólo contenga la muestra.

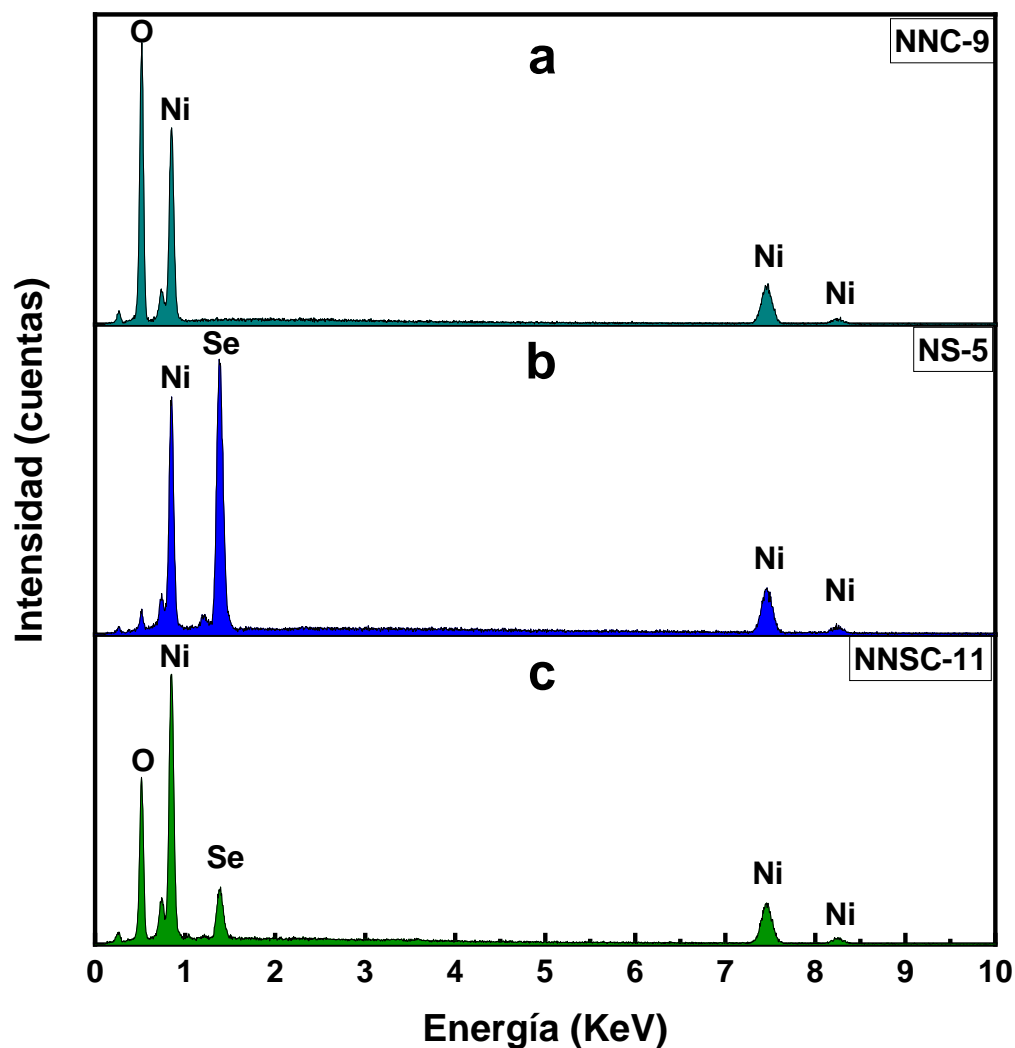


Fig.15 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva de las muestras a) NN-3, b) NS-5 y c) NNSC-11.

3.4.6 Espectroscopia Raman

En la **Figura 16** se muestran los espectros Raman de a) Esponja de Ni, b) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$, c) NS-5 y d) NNSC-11. En las cuatro muestras se observa la

misma señal a 1336 cm^{-1} ; esta se atribuye a al modo vibracional 2M en el NiO, para su estructura antiferromagnética. Esta señal desaparece en el NiO cuando pasa de una estructura antiferromagnética a una ferromagnética a $251.85\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de Néel) [122,123]. Las muestras c) y d) se trataron a $550\text{ }^\circ\text{C}$; por tanto, la formación del NiO no se derivó del tratamiento térmico para realizar la selenización. Posiblemente aparece debido a la oxidación de la superficie de la esponja de Ni por el láser empleado en la caracterización. Las señales a 854 y 864 cm^{-1} corresponden al estiramiento en el enlace Ni-O en las **Figuras 16a y 16b**, respectivamente, en estas muestras las señales de oxidación superficial son más notorias porque tienen una mayor cantidad de superficie metálica sin ocupar. Las bandas observadas a 1025 , 518 y 380 cm^{-1} en la **Figura 16d** corresponden al modo óptico transversal (TO) de dos fonones, estas son atribuidas a defectos superficiales en el Ni_3Se_2 y a modos vibracionales en la molécula [124]. En la **Figura 16b** tenemos dos bandas en aproximadamente 309 y 446 cm^{-1} , que se les atribuyen a los modos vibracionales $E_g(\text{T})$ y $A_g^1(\text{T})$ en el Ni-OH, estas señales son características de muestras de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [125]. En la **Figura 16c**, las bandas de baja energía (entre $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) corresponden a los modos de estiramiento de los pares Se-Se (A_g y T_g) [126] y las bandas de energía más alta a (487 y 518 cm^{-1}) a defectos superficiales en el Ni_3Se_2 para las **Figuras 16c y 16d**, respectivamente. Cabe destacar que en la **Figura 16d** no se observan las señales características del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, este comportamiento se le atribuye a que las láminas del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ están cubiertas en su totalidad por los alambres del Ni_3Se_2 y al ser una caracterización superficial no se pueden observar.

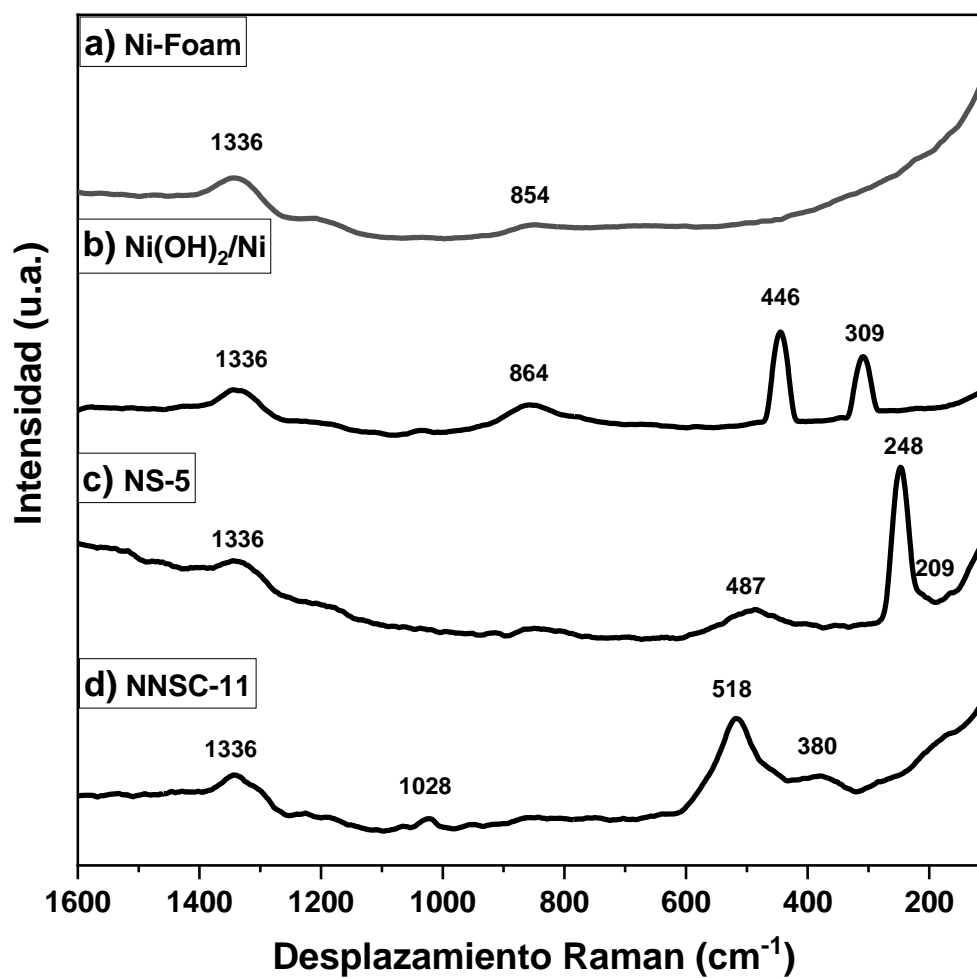


Fig.16 Espectros Raman de las muestras a) Ni-foam, b) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$, c) NS-5 y d) NNSC-11

3.5 Pruebas electroquímicas

3.5.1 Curvas de polarización

Se llevaron a cabo pruebas de voltametría lineal de barrido para determinar los potenciales a los que se lleva a cabo las reacciones de

oxidación y reducción del agua, utilizando un sistema de 3 electrodos en donde se utilizó a los materiales sintetizados como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO como referencia, usando como electrolito una solución 1M de KOH. Un ejemplo de este sistema es representado en la **Figura 5**.

En la **Figura 17** se muestran las curvas de polarización para HER a 5 mV/s de las muestras NS-5, NNSC-11 junto a una esponja de Ni y una oblea de Pt. A una densidad de corriente de 10 mA/cm², se obtuvieron valores de sobrepotencial de 170.0, 194.8, 325.6 y 49.6 mV, respectivamente. Se esperaba que la muestra NNSC-11 presentara un menor sobrepotencial en comparación con la muestra NN-3 debido a que las láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ presentes en la muestra forman puentes de hidrógeno con las moléculas del agua, disociándola y liberando protones sobre la superficie del Ni_3Se_2 . Este es un paso determinante en la cinética de la reacción porque se usó un medio alcalino en donde la cantidad de protones en el medio es limitada. Estos resultados concuerdan con lo observado en SEM y Raman, donde el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no fue encontrado debido a que estaban cubiertos por los alambres del Ni_3Se_2 , por lo que todos los sitios donde podían llevarse a cabo la formación de protones y, por tanto, no se observó la disminución del sobrepotencial para la muestra.

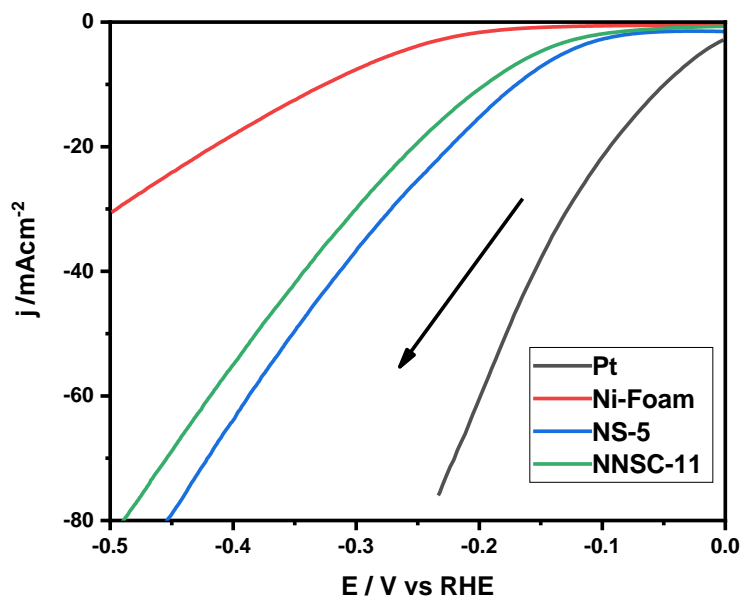


Fig.17 Comparación de las curvas de polarización para HER de las muestras NS-5 y NNSC-11 con Pt y Ni-foam a 5 mV/s.

En cuanto a la reacción de evolución de oxígeno, se muestran las curvas de polarización OER en la **Figura 18** para las muestras NN-3, NNSC-11 junto a una esponja de Ni y una oblea de Pt. Se obtuvieron valores de 410, 434, 475 mV, respectivamente, a una densidad de corriente de 10 mA/cm². Para la oblea de Pt no se alcanzó una densidad de corriente de 10 mA/cm², este resultado es esperado para el Pt debido a que no cataliza esta reacción. Los valores obtenidos para las muestras NN-3 y NNSC-11 son similares y de acuerdo con lo reportado en bibliografía son valores característicos de muestras con $\text{Ni}(\text{OH})_2$, por lo que el Ni_3Se_2 no parece contribuir en la catálisis. Estos valores parecen ser muy altos en comparación con lo obtenido para HER, pero se debe a que en el mecanismo de reacción ocurre un intercambio

de 4 electrones en comparación con los 2 electrones intercambiados en HER. Por otro lado, a partir de un potencial de 1.41 V vs RHE se observa una reacción faradaica que corresponde a la oxidación del Ni^{2+} en el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a Ni^{3+} para formar NiOOH , tanto como el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y el NiOOH catalizan la reacción de evolución de oxígeno, pero el NiOOH presenta un 30% más de actividad catalítica [127-128].

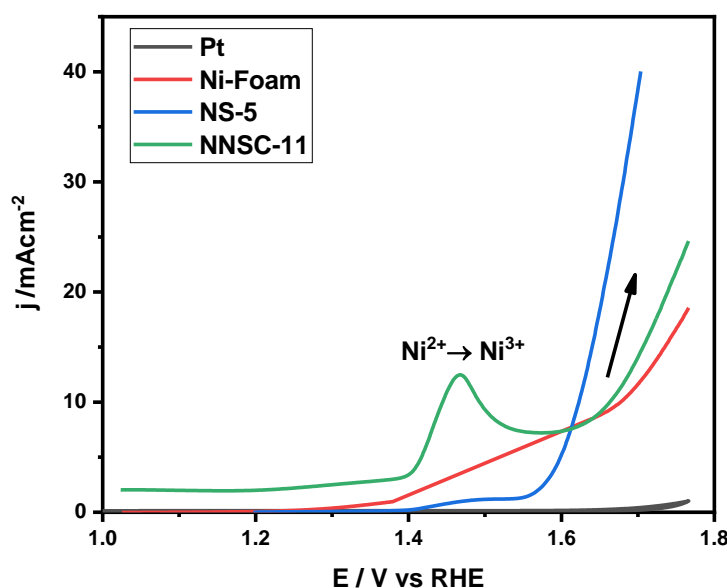


Fig.18 Comparación de las curvas de polarización para OER de las muestras NS-5 y NNSC-11 con Pt y Ni-foam a 5 mV/s.

3.5.2 Pendiente de Tafel

Como se mencionó en el apartado X, la pendiente de Tafel se obtiene de un tratamiento matemático realizado a las curvas de polarización. En la **Figura 19**, se observan las pendientes de Tafel para HER de las muestras NS-5, NNSC-11, la esponja de níquel y el platino con valores de 123.5, 127.3, 156.6 y 84.2 mV/década, respectivamente. Estos valores indican que la

reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo por un proceso combinado Volmer-Heyrovsky ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^-$) y terminan de corroborar la nula participación del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en el compuesto, debido a que se esperaba una pendiente de Tafel con un valor similar al presentado en soluciones ácidas para seleniuros de níquel que es entre 30 y 40 mV/década [129].

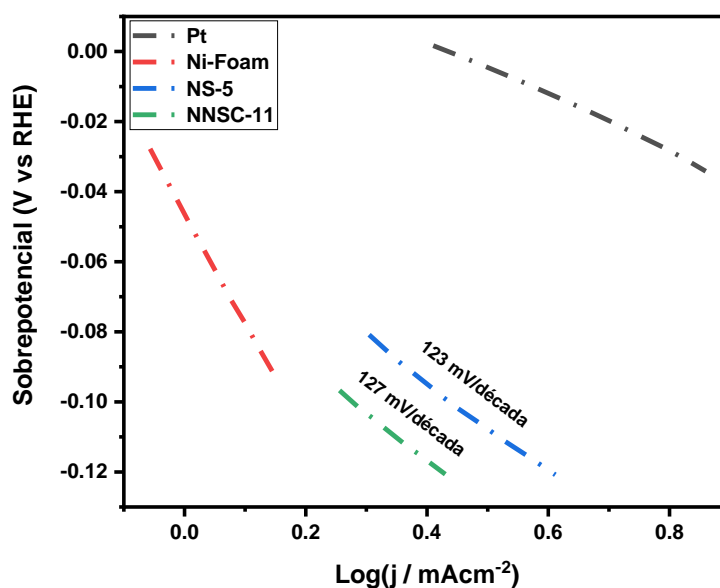


Fig.19 Pendientes de Tafel para HER del Pt, Ni-foam y de las muestras NS-5 y NNSC-11 a 5 mV/s.

Para la reacción de evolución de oxígeno los valores de pendiente de Tafel (**Figura 20**) son los siguientes 34, 23, 44 y 43 mV/década para la esponja de Ni, NNS-9, NS-5 y NNSC-11, respectivamente. Las muestras con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ presentan una pendiente de Tafel baja debido a que por fuerzas de Van Der Waals ocurre la formación de un intermediario (M-O_{ads}) por la adsorción de oxígeno [130]. Este paso es determinante en la reacción y controla la cinética

de la reacción OER. Para este paso la pendiente de Tafel teórica es ~ 40 mV/década. Para la muestra NS-5 se obtiene una pendiente de Tafel similar debido a que para esta muestra se da la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y su posterior oxidación a NiOOH .

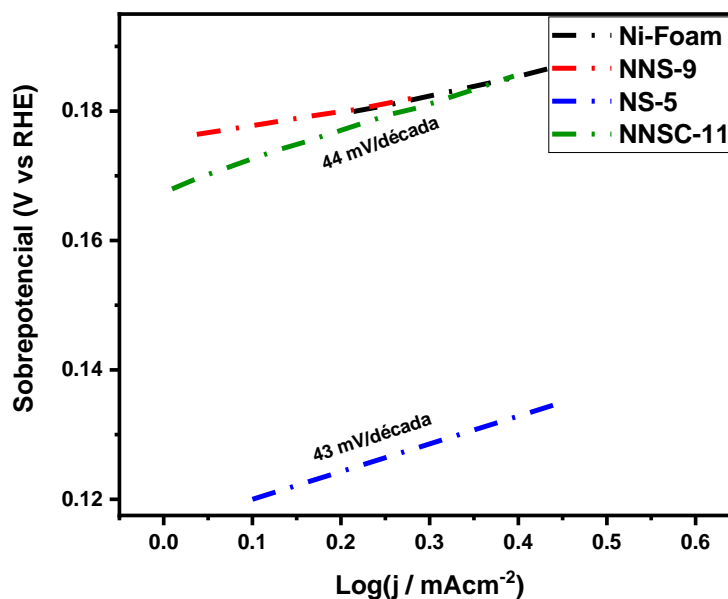


Fig.20 Pendientes de Tafel para OER de Ni-foam, NNS-9 y de las muestras NS-5 y NNSC-11 a 5 mV/s.

3.5.3 Impedancia electroquímica

Realizar mediciones de EIS de una reacción a potenciales controlados es importante para comprender los mecanismos de HER y OER. Los datos obtenidos de la prueba de impedancia fueron simulados para un modelo con una resistencia en serie acoplada de un elemento en fase constante con una resistencia en paralelo (modelo tipo Randles). Se optó por utilizar este circuito debido a que es el más utilizado para describir electrocatalizadores de las

reacciones HER y OER [131-133]. En el circuito equivalente, R_1 representa la resistencia del electrolito, R_2 la resistencia a la transferencia de carga y el CPE a la capacitancia de la doble capa. Para muestras reales se usa un elemento de fase constante en lugar de un condensador debido a la dispersión de frecuencia de la capacitancia en la interfaz electrodo-electrolito. Además, se probó un circuito que describiera la adsorción de especies sobre el electrodo (**Figura 4**), pero los resultados obtenidos no eran coherentes y complicaban la interpretación de los resultados.

En la **Figura 21** se muestra el espectro de impedancia electroquímica para a) HER (200 mV de sobrepotencial) y b) OER (0.7 V vs RHE) de las muestras NS-5 y NNSC-11 a un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz y una amplitud de 10 mV. Para HER la resistencia de la transferencia de carga (R_t) es menor para la muestra HN-1. Para OER ocurre lo contrario, la muestra HSN-1 es la que presenta menor resistencia a la transferencia de carga debido al $\text{Ni}(\text{OH})_2$, esta misma tendencia es observada en las gráficas de Tafel. Los valores de los elementos del ajuste con el circuito tipo Randles se muestran en la **Tabla 6**.

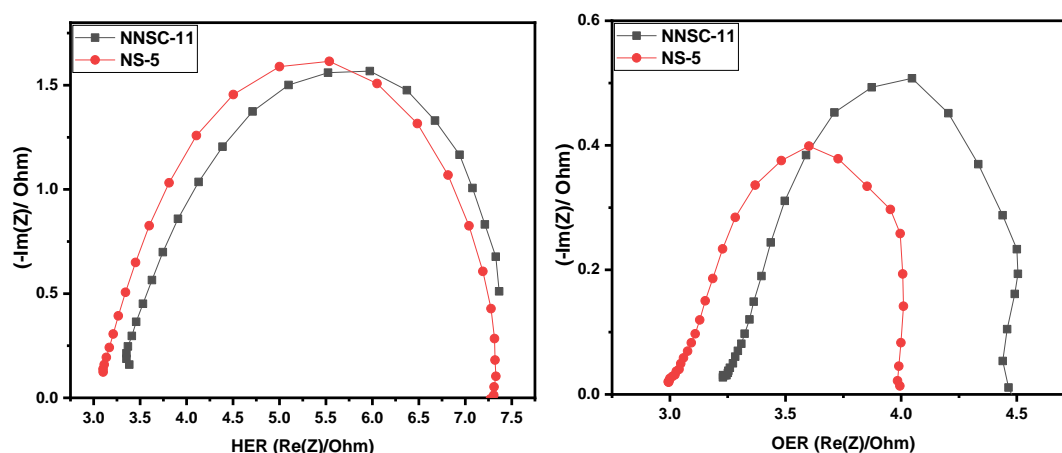


Fig.21 Espectro de impedancia electroquímica para a) HER y b) OER de las muestras NS-5 y NNSC-11 a un sobrepotencial de 200 mV.

Tabla 6 Resumen de los valores de los elementos del circuito tipo Randles en impedancia electroquímica para las muestras NS-5 y NNSC-11.

		$R_s/\text{ Ohm}$	$Q_2/F.s^{(a-1)}$	a_2	$R_t/\text{ Ohm}$	χ^2
HER	NNSC-11	3.112	1.32E-03	0.6457	5.21	7.57E-02
	NS-5	3.125	4.89E-04	0.807	4.386	0.01479
OER	NNSC-11	3.301	0.03378	0.8286	1.309	3.61E-03
	NS-5	3.023	0.08086	0.6817	1.301	2.01E-02

3.5.4 Pruebas de estabilidad

Se realizaron pruebas de estabilidad para la muestra NNSC-11 mediante cronoamperometría y voltamperometría cíclica para las dos reacciones de evolución. La **Figura 22a** muestra el ciclo 1 y el ciclo 500 de la parte de reducción de una voltamperometría cíclica en un rango de potencial de -0.025 y -0.40 V, se observa que con el aumento de ciclos aumenta el potencial necesario para obtener la misma densidad de corriente, siendo más notorio a partir de 15 mA/cm^2 . Como ejemplo si se toma como base una

densidad de corriente de 30 mA/cm^2 para el primer ciclo es necesario aplicar un sobrepotencial de -0.30 V y para el ciclo 500 -0.325 , lo que significa un aumento en potencial de 8.3% . Por otra parte, en la **Figura 22b** se muestra un cronoamperograma a 48 h en donde se aplicó un sobrepotencial constante de -250 mV , en las primeras horas la corriente fue aumentando hasta alcanzar un máxima a las 18.04 h donde se mantuvo y después de las 30 h restantes tuvo una capacidad de retención del 92.7% .

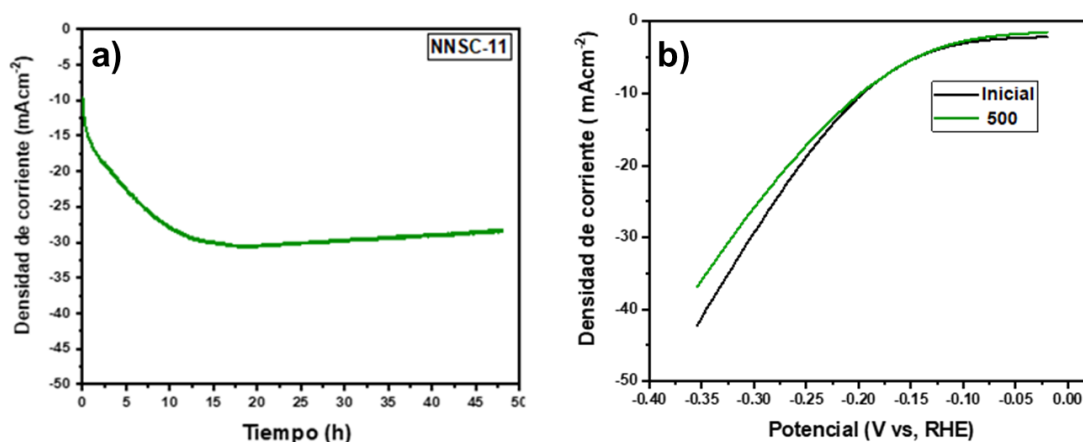


Fig.22 Pruebas de estabilidad para la muestra NNSC-11 a) cronoamperometría y b) voltamperometría cíclica.

3.6 Demostración de la capacidad de electrocatálisis

Con la finalidad de probar la efectividad de los materiales como electrodos bifuncionales se procedió a aplicar un potencial constante para determinar la eficiencia de la catálisis en una celda donde el electrodo de trabajo y el contraelectrodo eran el mismo material. La muestra NNSC-11 exhibió un buen rendimiento en el proceso de separación del agua al producir

una densidad de corriente de 7.41 mA/cm^2 con un voltaje de celda aplicado de 1.6 V en $\text{KOH } 1.0 \text{ M}$. En este proceso se dio una producción constante de burbujas de O_2 y H_2 liberándose de ambos electrodos. Aunque el voltaje termodinámico del proceso de división del agua es de 1.229 V , se estima que un electrolizador ideal debería realizar el proceso a 1.48 V para una máxima eficiencia sin que ocurra algún intercambio de calor en el entorno (potencial termoneutral). Se calculó la eficiencia energética de la electrólisis como la relación entre 1.48 V y el voltaje de la celda de división del agua. Este resultado se comparó con la eficiencia energética obtenida de un electrocatalizador de Pt para HER y RuO_2 para OER, con un voltaje de celda de 1.61 V a 10 mA/cm^2 (92 % de eficiencia)[95]. A una eficiencia de ~92% el par Pt/RuO_2 tuvo una mayor densidad de corriente porque sigue siendo mejor que el compuesto para la producción de O_2 e H_2 .

3.7 Conclusiones

Se realizó la síntesis de nano-láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y nanoalambres de Ni_3Se_2 soportados sobre una esponja de Ni mediante el método hidrotérmal en condiciones de reacción $180^\circ\text{C}/18 \text{ h}$ usando como solvente una solución de NiCl_2 0.1 mM y un proceso de selenización a $550^\circ\text{C}/1 \text{ h}$.

Las pruebas del efecto del tiempo mostraron que a 18 h y 180°C de reacción se obtenían láminas de menor espesor.

Las pruebas de concentración del NiCl_2 presentaron un crecimiento uniforme de láminas sobre la esponja de Ni, mostrando que a una concentración de 0.1 mM se obtenían laminas lo suficiente homogéneas y dispersas para que se diera el crecimiento del seleniuro de Ni sobre la superficie de la esponja de Ni.

En la evaluación térmica de la esponja de níquel mediante DTA/TGA se registró que la selenización es llevada a cabo en rango de temperatura de 300 a 500 °C.

En XRD se registró que la esponja oxidada mediante hidrotermal corresponde a la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y las muestras selenizadas a la fase ortorrómbica del seleniuro de Ni (Ni_3Se_2), lo cual fue confirmado por SAED. En la topografía de las muestras determinada por AFM, se observa que los alambres obtenidos tienen un diámetro de aproximadamente 120 nm. Esta medición es corroborada por SEM en donde se obtuvo un tamaño de diámetro de entre 50 y 110 nm.

En SEM se encontró que las láminas del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se encontraban cubiertas por los alambres del Ni_3Se_2 , lo cual fue confirmado por espectroscopia Raman.

Las micrografías TEM mostraron que los alambres crecen entre las láminas.

La distribución homogénea y el espaciado entre láminas permite que la selenización se dé entre los huecos libres de la esponja de Ni y sirven como plantilla para que el seleniuro tenga una morfología de alámbrica.

Las curvas de polarización mostraron un menor sobrepotencial para Ni_3Se_2 , tanto para HER como para OER.

Los valores de sobrepotencial para OER mostraron valores característicos para el par $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$.

Mediante la pendiente de Tafel se determinó que las reacciones HER se llevan a cabo por un proceso combinado Volmer-Heyrovsky. Para las reacciones OER se obtuvo una pendiente característica de muestras con $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Las pruebas para determinar la capacidad como electrocatalizador de las reacciones HER y OER mostraron que el $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}$ presenta mejores propiedades para su uso como electrocatalizador bifuncional.

Las pruebas de impedancia mostraron una resistencia a la transferencia similar para $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ y el $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}$, tanto HER como para OER.

Al comparar las propiedades electroquímicas del $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ y el $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}$, podemos concluir que no hay efecto al agregar $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en el sobrepotencial y el mecanismo de reacción.

Las pruebas de estabilidad mostraron un alto porcentaje de retención de la capacidad del $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$.

El par Pt/RuO_2 presenta mejores propiedades como catalizador para las reacciones HER y OER que el compuesto $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$.

CAPÍTULO 4: NiSe/Ni(OH)₂/NiOOH/Ni

4.1 Introducción

El NiSe es la fase hexagonal del seleniuro de níquel. Esta fase se ha empleado para catalizar tanto la reacción de evolución de hidrógeno como la de oxígeno, pero ha mostrado tener mejor desempeño en la reacción OER. Se ha reportado un buen desempeño para la reacción de evolución de oxígeno en donde se han obtenido sobrepotenciales menores a 300 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm². Este sobrepotencial implicaría que al probar una celda utilizando un electrodo de NiSe sería necesario aplicar un voltaje de ~ 1.55 V, que al compararlo con electrolizadores comerciales en los que se aplica un voltaje de entre 1.8-2.0 V [3], representaría una disminución de al menos 300 mV. En este capítulo se realizó la síntesis por vía doble hidrotermal y se probó su capacidad como electrocatalizador bifuncional del compuesto NiSe/Ni(OH)₂/NiOOH/Ni. Además, este compuesto fue sintetizado por doble hidrotermal (usando otras condiciones y reactivos) y electrodeposición, los resultados se muestran en los **Anexos 3 y 4**, respectivamente. Los productos obtenidos de estas síntesis no fueron probados para su aplicación como electrocatalizadores porque de acuerdo con su morfología o reproducibilidad en su síntesis no resultaban viables.

4.2 Materiales y métodos

4.2 .1 Procedimiento experimental

En el primer hidrotermal se utilizó una esponja de 1 cm² que fue colocada en un reactor al 80 %v/v, usando como solvente una solución de NiCl₂ 0.1 mM a 180 °C/ 18 h para obtener láminas de Ni(OH)₂. Posteriormente, el segundo hidrotermal consistió en una selenización en donde se disolvieron 20 mg de selenio en polvo en 1 mL de agua, luego se agregaron 50 mg de NaBH₄ y se agitó hasta obtener una solución cristalina. La solución se colocó en un reactor junto a una pieza de Ni(OH)₂/Ni y se llenó hasta el 80 %v/v con etanol absoluto a 140 °C/ 12 h para obtener NiSe/Ni(OH)₂/Ni. También se realizó el segundo hidrotermal con una esponja de Ni para obtener NiSe/Ni.

Tabla 7 Condiciones experimentales utilizadas para la síntesis del compósito vía doble hidrotermal.

Nomenclatura	Producto	Condiciones experimentales	
		1 ^{er} Hidrotermal	2° Hidrotermal
HSN-1	NiSe/Ni(OH) ₂ /Ni	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	140 °C/ 12h/ 80 %Vol.
HN-1	NiSe/Ni	140 °C/ 12h/ 80 %Vol.	

4.2.2 Caracterización

Los equipos utilizados para la caracterización fueron:

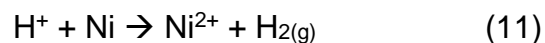
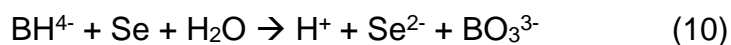
XRD: Se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser con una lámpara de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ de 5° a 90° con un paso de 0.05° y con un tiempo por paso de 0.5s, comparando los difractogramas obtenidos con los reportados en la base de datos PDF2-ICDD 2013 (International Centre Of Diffraction Data).

SEM: Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Mini-SEM JOEL NeoScope a 15 keV y alto vacío para obtener las micrografías.

Para las pruebas electroquímicas se utilizó un sistema de 3 electrodos en estado estacionario, se usó como electrodo de trabajo los materiales utilizados, un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO como referencia. El esquema de este sistema se muestra en la **Figura 5** del apartado 2.5. El equipo utilizado fue un potenciostato Biologic VMP3.

4.2.2 Mecanismo de reacción

El mecanismo que se lleva a cabo en la reacción comienza con la reducción del polvo de Se debida a la acción reductora del NaBH₄ en solución acuosa generando ácido bórico. Por su parte los H⁺ del ácido bórico oxidan la esponja de Ni para generar iones Ni²⁺, estos iones Ni²⁺ reaccionan con los iones Se²⁻ para formar NiSe. Las reacciones de este mecanismo son las siguientes [132]:



4.3 Disposición de residuos

Residuos	Colector
Residuos de los lavados del material con agua.	A
Residuos de los lavados del material con etanol y acetona.	C
Electrodos de Ni con NiSe y Ni(OH) ₂	B
Material impregnado con sólidos (Ni, Ni(OH) ₂ , NiO, NiSe).	Basura Industrial

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Microscopía electrónica de barrido

En la **Figura 23** se muestran micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HN-2 en la cual se observa el crecimiento de barras uniformes sobre toda la superficie de la esponja de Ni, estas barras tienen un espesor de entre 140 y 340 nm .

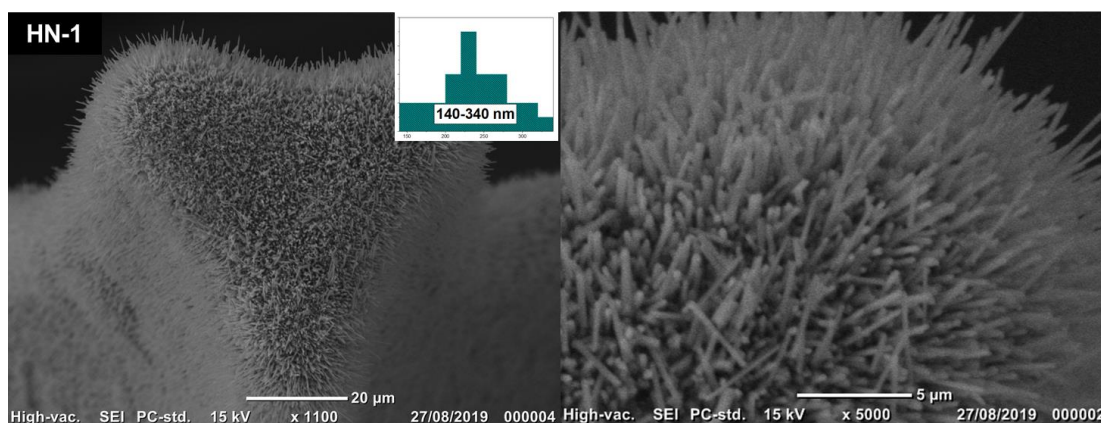


Fig.23 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HN-1 vía doble hidrotermal.

En la **Figura 24** se muestran micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HSN-1, en la cual se observa un crecimiento aleatorio de láminas y estructuras irregulares que tienen un diámetro de entre 250 y 550. Este crecimiento parece concordar con una deformación de las láminas al llevarse a cabo el segundo hidrotermal, también se pudo haber dado un intercambio de iones hidróxido con iones seleniuro. En comparación con la estructura ordenada de la muestra HN-1 no parece viable obtener una estructura jerárquica del compuesto.

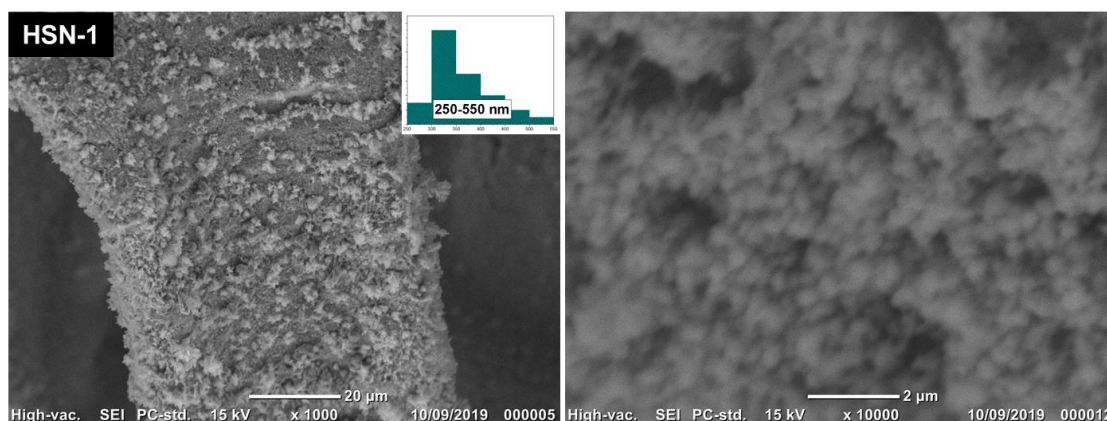


Fig.24 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HSN-1 vía doble hidrotermal.

4.4.2 Difracción de rayos X

En la **Figura 25** se muestran los difractogramas de las muestras HSN-1 y HN-1. El difractograma de la muestra HSN-1 presenta tres tipos de reflexiones, el primero corresponde al Ni metálico con señales en 2θ de 44.5° , 51.9° y 76.5° de los planos (111), (200) y (220), respectivamente. La segunda a la fase hexagonal del seleniuro de níquel con la ficha PDF: ICDD-002-0892, las reflexiones corresponden a los grados en 2θ de 32.8° , 49.9° , 59.6° y 69.1° con los planos (101), (110), (103) y (220), respectivamente. El otro tipo de reflexiones con señales en 2θ de 19.3° , 38.6° , 52.1° y 59.1° de los planos (001), (101), (102) y (110), respectivamente, corresponde a la fase beta de Ni(OH)_2 (ficha PDF: ICDD-014-0177). De acuerdo con lo observado en SEM, se tiene una mezcla de estas dos fases de manera uniforme y aleatoria sobre toda la superficie.

Para la muestra HN-1 el difractograma muestra tres tipos de reflexiones la primera corresponde al Ni metálico con señales en 2θ de 44.5° , 51.9° y 76.5° de los planos (111), (200) y (220), respectivamente. La segunda a la fase hexagonal del seleniuro de níquel con la ficha PDF: ICDD-002-0892, las reflexiones corresponden a los grados en 2θ de 32.8° , 49.9° y 59.6° con los planos (101), (110) y (103), respectivamente. Y la tercera corresponde a la fase hexagonal no estequiométrica Ni_{0.95}Se (ficha PDF: ICSD-072-2546) de este sólo se logra apreciar una reflexión a 32.9° del plano (101), principalmente a que las reflexiones de mayor intensidad se encuentran traslapadas con las señales de las otras fases. El seleniuro de níquel hexagonal no estequiométrico se forma por falta de iones Ni, de acuerdo con las condiciones de síntesis esto se puede explicar porque al ir incrementando el tamaño de las estructuras observadas en SEM, estas se van alejando de la fuente de Ni produciendo un déficit.

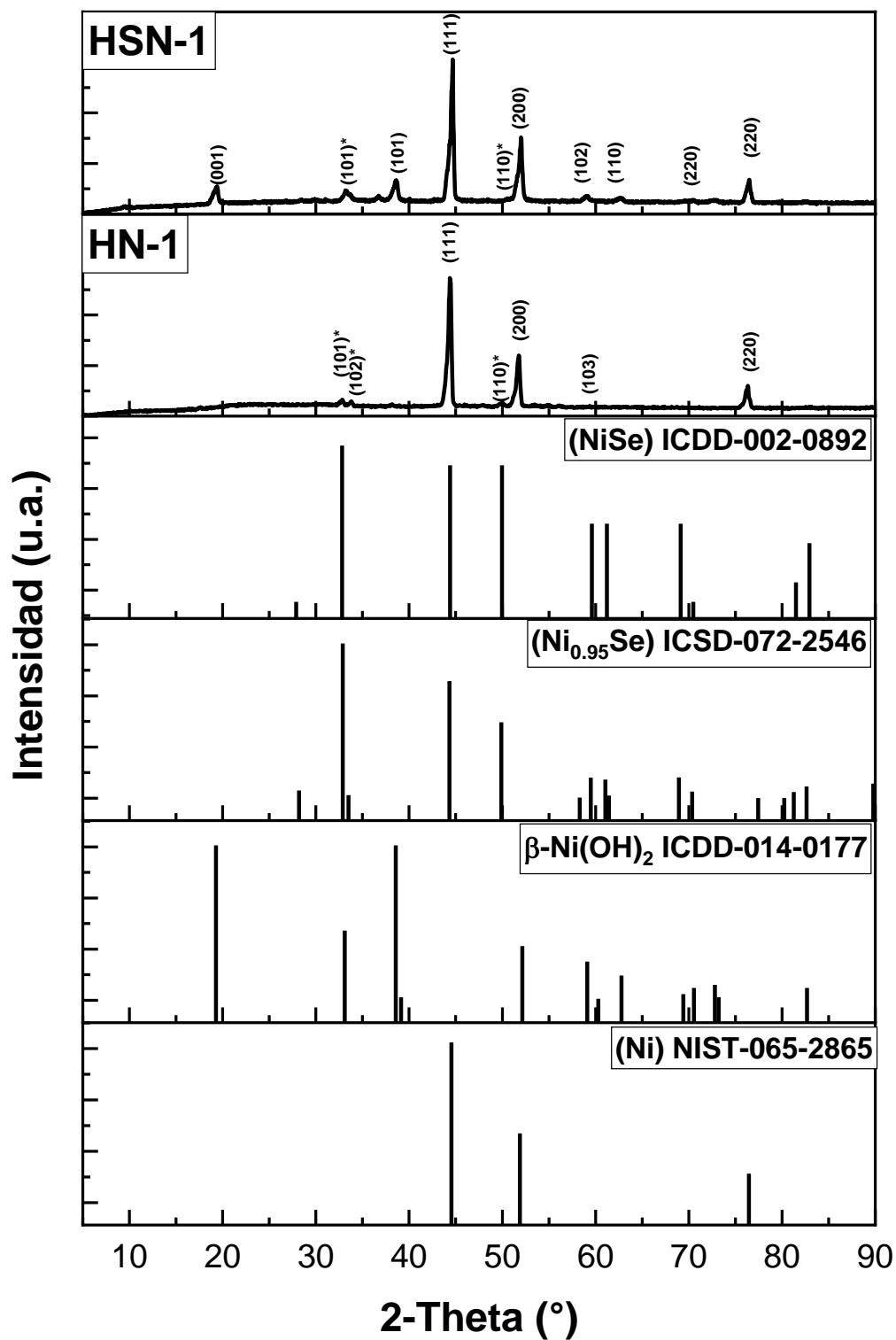


Fig.25 Difractograma de las muestras HSN-1 y HN-1.

4.5 Pruebas electroquímicas

4.5.1 Curvas de polarización

En la **Figura 26** se muestran las curvas de polarización para HER a 5mV/s de las muestras HN-1, HSN-1 junto a una esponja de Ni y una oblea de Pt, a una densidad de corriente de 10 mA/cm², se obtuvieron valores de sobrepotencial de 202.3, 169.1, 325.6 y 49.6 mV, respectivamente. El valor obtenido para la muestra HN-1 es consistente con los sobrepotenciales reportados para la fase hexagonal del seleniuro de níquel que se encuentran entre 94 y 270 mV[106,121,133, 134]. Este rango de potencial es tan grande porque existen muchos factores que afectan el electrodo. Por otro parte, en la muestra HSN-1 hay una disminución del 16.4% en el sobrepotencial aplicado para obtener una densidad de corriente de 10 mA/cm² que es atribuida a la formación de protones en la superficie del catalizador provocada por las láminas del Ni(OH)₂.

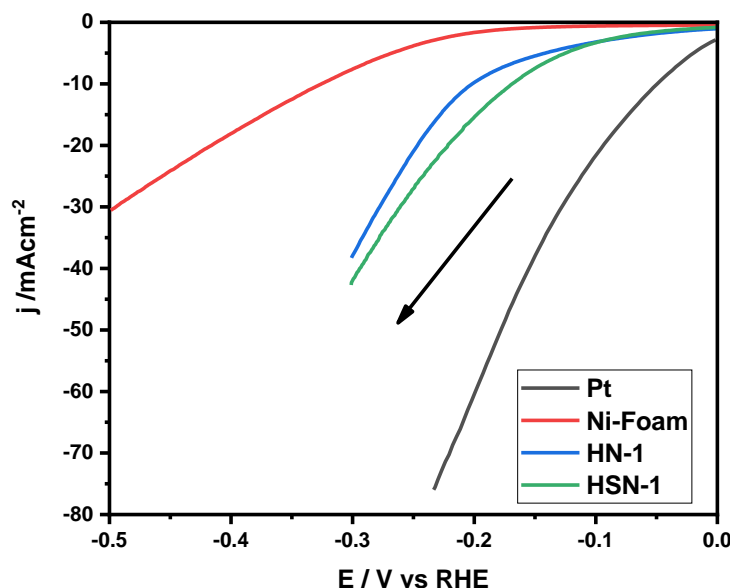


Fig.26 Curvas de polarización para HER de las muestras HN-1 y HSN-1 a 5 mV/s.

En la **Figura 27** se muestran las curvas de polarización para OER a 5mV/s de las muestras HN-1, HSN-1 junto a una esponja de Ni como comparación, a una densidad de corriente de 10 mA/cm², se obtuvieron valores de sobrepotencial de 298.9, 177.4 y 450.7 mV, respectivamente. También se observa la curva de una oblea de Pt, pero no alcanza una densidad de corriente suficiente para poder hacer una comparación. La fase hexagonal es la que presenta mejor actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno de los seleniuros de níquel. En bibliografía se reportan valores de sobrepotencial que varían entre 233 y 400 mV, a una densidad de corriente de 10 mA/cm² [106, 130, 135, 136]. En la gráfica se observa que al aumentar el sobrepotencial la pendiente de la muestra HSN-1 es mucho menor que la de la muestra HN-1. Esta tendencia se puede relacionar con su morfología, en las muestras con estructuras de barras, alambres o agujas, las

burbujas de O₂ tienden a liberarse de la superficie del electrodo más fácil debido a que no tienen lugar para anclarse, esto permite que el área catalítica activa se mantenga y, por lo tanto, no se vea una disminución en la densidad de corriente.

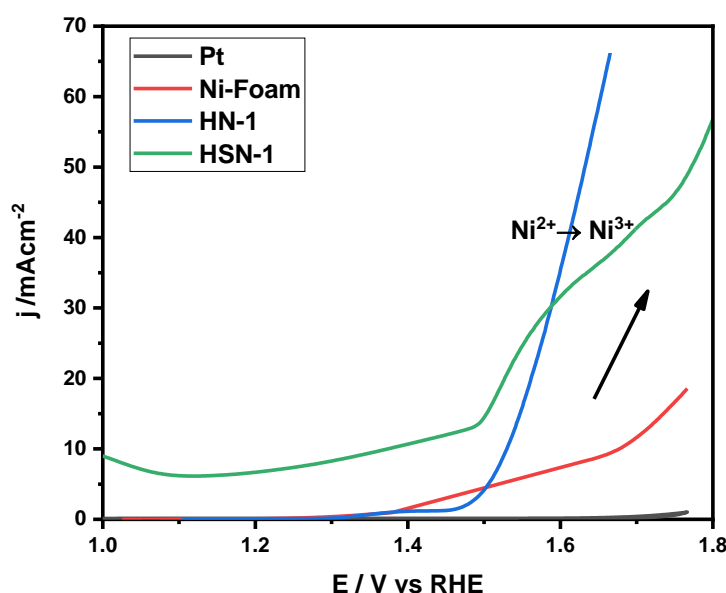


Fig.27 Curvas de polarización para OER de las muestras HN-1 y HSN-1 a 5 mV/s.

4.5.2 Pendiente de Tafel

En la **Figura 28**, se observan las pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-1, HSN-1, la esponja de níquel y el platino con valores de 141, 117, 157 y 84 mV/década, respectivamente. Estos valores de la pendiente indican que la reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo por un proceso combinado Volmer-Heyrovsky ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^-$), Para la muestra HSN-1 se tiene una menor pendiente, 24

mV/década menos, al compararla con la muestra HN-1; sin embargo, no es lo suficiente pequeña para atribuirle otro mecanismo.

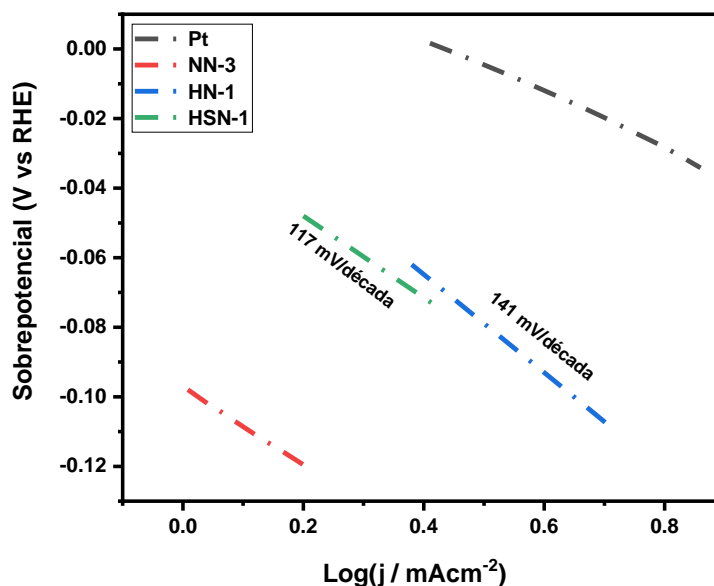


Fig.28 Pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-1 y HSN-1 a 5 mV/s.

Para la reacción de evolución de oxígeno los valores de pendiente de Tafel (**Figura 29**) son los siguientes 107, 52, 44 y 143 mV/década para la esponja de Ni, NNS-9, NS-5 y NNSC-11, respectivamente. Las muestras con Ni(OH)₂ presentan una pendiente de Tafel baja debido a que por fuerzas de Van Der Waals ocurre la formación de un intermediario por la adsorción de oxígeno (M-O_{ads}) [130]. Este paso es determinante en la reacción y controla la cinética de la reacción OER siendo esta favorecida. Para este paso la pendiente de Tafel teórica es ~40 mV/década. La muestra NS-5 el valor de pendiente de Tafel es característico de un proceso combinado Volmer, Heyrovsky y Tafel.

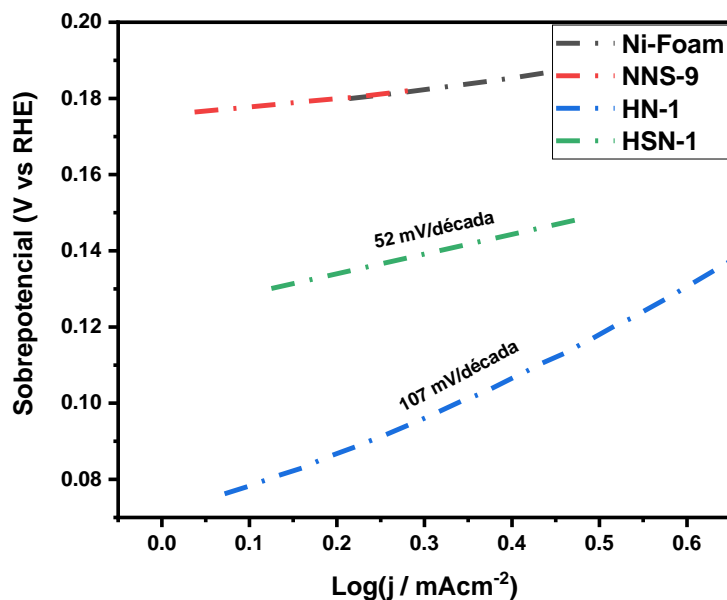


Fig.29 Pendientes de Tafel para OER de las muestras HN-1 y HSN-1 a 5 mV/s.

4.5.3 Espectroscopia de impedancia

En la **Figura 30** se muestra el espectro de impedancia electroquímica para a) HER (200 mV de sobrepotencial) y b) OER (0.7 V vs RHE) de las muestras HN-1 y HSN-1 a un sobrepotencial de 200 mV con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz y una amplitud de 10 mV. Se seleccionaron esos potenciales para medición de acuerdo con el **Anexo 4**. Se utilizó un circuito tipo Randles para realizar la simulación de los circuitos equivalentes de acuerdo con lo mencionado en la sección 3.5.3.

Para HER la resistencia de la transferencia de carga (R_t) es menor para la muestra HN-1. Para OER ocurre lo contrario, la muestra HSN-1 es la que presenta menor resistencia a la transferencia de carga debido al Ni(OH)₂, esta misma tendencia es observada en las gráficas de Tafel. En la **Tabla 8** se

resumen los valores de cada elemento del circuito tipo Randles con el que fueron ajustados los espectros para HER y OER.

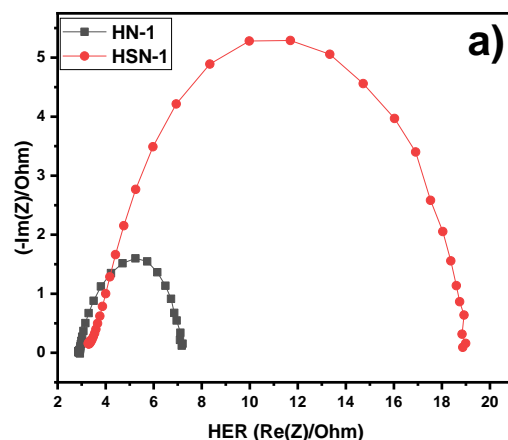


Fig.30 Espectro de impedancia electroquímica para a) HER y b) OER de las muestras HN-1 y HSN-1 a un sobrepotencial de 200 mV.

Tabla 8 Resumen de los valores de los elementos del circuito tipo Randles en impedancia electroquímica para las muestras HSN-1 y HN-1.

		R_s / Ohm	$Q_2/F.s^{(a-1)}$	a_2	R_t / Ohm	χ^2
HER	HSN-1	3.55	2.92E-03	0.7717	15.56	0.1013
	HN-1	2.997	3.21E-03	0.8149	4.439	0.09224
OER	HSN-1	3.86	0.1303	0.7541	3.985	0.06074
	HN-1	3.15	0.03265	0.6914	12.486	0.09324

4.5.4 Pruebas de estabilidad

Se realizaron pruebas de estabilidad para la muestra HSN-3 mediante voltamperometría cíclica para las dos reacciones de evolución. La **Figura 31a**

muestra el ciclo 1 y el ciclo 500 de la parte de reducción de una voltamperometría cíclica en un rango de potencial de -0.025 y -0.40 V para HER y el ciclo 1 y 500 de la parte de oxidación en un rango de potencial de 1.0 y 1.8 V, Para HER se observa que con el aumento de ciclos aumenta el potencial necesario para obtener la misma densidad de corriente, siendo más notorio a partir de 15 mA/cm². Como ejemplo si se toma como base una densidad de corriente de 30 mA/cm² para el primer ciclo es necesario aplicar un sobrepotencial de -0.425 V y para el ciclo 500 -0.442, lo que significa un aumento en potencial de 3.8%. Para la **Figura 31b** se observa la oxidación del Ni²⁺ al Ni³⁺ que es característica de las muestras que contienen Ni(OH)₂; además, se observa que el máximo de oxidación se ve más definido a los 500 ciclos y se corresponde con el valor teórico de 1.41 V para este evento. Además, a 500 ciclos la densidad de corriente es mayor a potenciales altos, lo que significa que el electrodo es más estable, al menos a esta cantidad de ciclos. Esto se le puede atribuir al desarrollo de un NiOOH con estructura más estable.

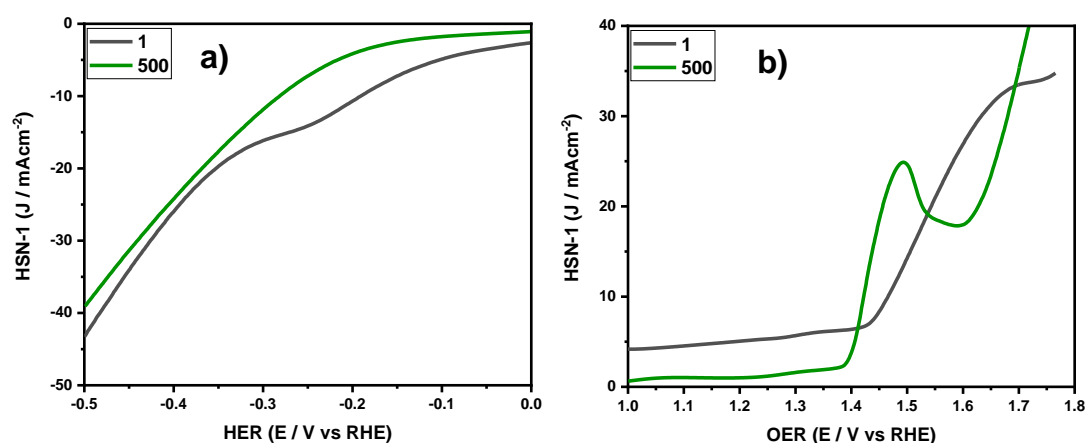


Fig.31 Pruebas de estabilidad (CV) para la muestra HSN-1 de las reacciones a) HER Y b) OER.

4.6 Demostración de la capacidad de electrocatálisis

Con la finalidad de probar la efectividad de los materiales como electrodos bifuncionales se procedió a aplicar un potencial constante para determinar la eficiencia de la catálisis en una celda donde el electrodo de trabajo y el contraelectrodo eran el mismo material. La muestra HSN-1 exhibió un buen rendimiento en el proceso de separación del agua al producir una densidad de corriente de 8.1 mA/cm² con un voltaje de celda aplicado de 1.6 V en KOH 1.0 M. En este proceso se dio una producción constante de burbujas de O₂ y H₂ liberándose de ambos electrodos. Aunque el voltaje termodinámico del proceso de división del agua es de 1.229 V, se estima que un electrolizador ideal debería realizar el proceso a 1.48 V para una máxima eficiencia sin que ocurra algún intercambio de calor en el entorno (potencial termoneutral). Se calculó la eficiencia energética de la electrólisis como la relación entre 1.48 V y el voltaje de la celda de división del agua. Este resultado se comparó con la eficiencia energética obtenida de un electrocatalizador de Pt para HER y RuO₂ para OER, con un voltaje de celda de 1.61 V a 10 mA/cm² (92 % de eficiencia)[95]. A una eficiencia de ~92% el par Pt/RuO₂ tuvo una mayor densidad de corriente por lo que siguen siendo mejores electrocatalizadores que el compuesto de la muestra HSN-1.

4.7 Conclusiones preliminares

Se realizó la síntesis de nano-láminas de Ni(OH)₂ y barras de NiSe soportados sobre una esponja de Ni mediante un proceso de doble hidrotérmico.

En XRD se registró que en el primer hidrotérmico se obtuvo la fase beta del Ni(OH)₂ y para el segundo hidrotérmico la fase hexagonal del seleniuro de Ni (NiSe).

En las micrografías SEM se muestra el crecimiento de barras y estructuras irregulares para el NiSe/Ni y NiSe/Ni(OH)₂/Ni, respectivamente.

En el segundo hidrotérmico las láminas impiden el crecimiento de barras de seleniuro de Ni.

Las curvas de polarización mostraron un menor sobrepotencial para NiSe/Ni en HER y un menor sobrepotencial para NiSe/Ni(OH)₂/Ni en OER.

Los valores de sobrepotencial para OER mostraron valores característicos para la fase hexagonal del seleniuro de Ni.

Las pruebas para determinar la capacidad como electrocatalizador de las reacciones HER y OER mostraron que el NiSe/Ni presenta mejores propiedades para su uso como electrocatalizador bifuncional a altas densidades de corriente.

Mediante la pendiente de Tafel se determinó que las reacciones HER se llevan a cabo por un proceso combinado Volmer-Heyrovsky. Para las reacciones OER de la muestra NiSe/Ni(OH)₂/Ni se obtuvo una pendiente característica de

muestras con Ni(OH)₂. Para la muestra NiSe/Ni el valor corresponde a la combinación de los diferentes pasos en el mecanismo de reacción.

Las pruebas de impedancia mostraron una resistencia a la transferencia de carga menor para NiSe/Ni en HER y para NiSe/Ni(OH)₂/Ni OER.

Al comparar las propiedades electroquímicas del NiSe/Ni(OH)₂/Ni y el NiSe/Ni, podemos concluir que existe efecto al agregar Ni(OH)₂ en el sobrepotencial y el mecanismo de reacción para OER.

Las pruebas de estabilidad mostraron un alto porcentaje de retención de la capacidad del NiSe/Ni(OH)₂/Ni.

El par Pt/RuO₂ presenta mejores propiedades como catalizador para las reacciones HER y OER que el compuesto NiSe/Ni(OH)₂/Ni.

CAPÍTULO 5: NiSe₂/Ni(OH)₂/NiOOH/Ni

5.1 Introducción

En cuanto a su actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno el NiSe₂ es el seleniuro que presenta mayor actividad y se han reportado los valores de sobrepotencial más bajos [95, 137]. Sin embargo, su actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno no está buena como para el NiSe. En este capítulo se optó por realizar la síntesis del compuesto por dos metodologías, ambas por vía hidrotermal, debido a la dificultad de sintetizar el NiSe₂ puro. Además, se probó su capacidad y estabilidad como electrocatalizador bifuncional.

5.2 Materiales y métodos

5.2.1 Procedimiento experimental

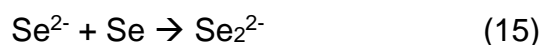
La metodología para el doble hidrotermal 1 es la siguiente: se utilizó una esponja de Ni de 1 cm² que fue colocada en un reactor al 80 %v/v, usando como solvente una solución de NiCl₂ 0.1 mM a 180 °C/ 18 h para obtener láminas de Ni(OH)₂. Posteriormente, se colocó la pieza de Ni(OH)₂/Ni dentro de una autoclave con 31 mL de una dispersión 0.25 mM de Se, 0.65 M de KOH y 1.6 mM de EDTA a 160°C durante 10 h. Después se lavó repetidamente con

agua y se secó en un horno a 60°C. También se realizó el segundo hidrotermal con una esponja de Ni para obtener NiSe₂/Ni.

Tabla 9 Condiciones experimentales utilizadas para la síntesis del compósito vía doble hidrotermal 1.

Nomenclatura	Producto	Condiciones experimentales	
		1 ^{er} Hidrotermal	2° Hidrotermal
HSN-2	NiSe ₂ /Ni(OH) ₂ /Ni	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	160 °C/ 10h/ 80 %Vol.
HN-2	NiSe ₂ /Ni	160 °C/ 10h/ 80 %Vol.	

El mecanismo que se lleva a cabo en la reacción comienza con la oxidación de la esponja de Ni para generar iones Ni²⁺, la mayoría de estos iones Ni²⁺ se coordina con EDTA para formar el complejo NiY²⁻. Por otra parte, el SeO₂ se hidroliza formando Se que en medio alcalino forma iones Se²⁻. Como la concentración de iones Ni²⁺ es muy baja permiten que estos reaccionen con un exceso de Se para formar NiSe₂. Las reacciones de este mecanismo son las siguientes [138]:



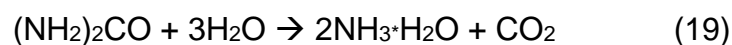
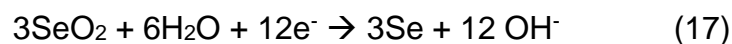
La metodología para el doble hidrotermal 2 es la siguiente: se utilizó una esponja de Ni de 1 cm² que fue colocada en un reactor al 80 %v/v, usando como solvente una solución de NiCl₂ 0.1 mM a 180 °C/ 18 h para obtener láminas de Ni(OH)₂. Posteriormente, se colocó la pieza de Ni(OH)₂/Ni dentro de una autoclave con 31 mL de una solución de 0.16 mM de SeO₂ y 0.65 mM de tiourea a 180°C durante 8 h. Después se lavó repetidamente con agua y se secó en un horno a 60°C. También se realizó el segundo hidrotermal con una esponja de Ni para obtener NiSe₂/Ni.

Tabla 10 Condiciones experimentales utilizadas para la síntesis del compuesto vía doble hidrotermal 2.

Nomenclatura	Producto	Condiciones experimentales	
		1 ^{er} Hidrotermal	2° Hidrotermal
HSN-3	NiSe ₂ /Ni(OH) ₂ /Ni	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	180 °C/ 8h/ 80 %Vol.
HN-3	NiSe ₂ /Ni	180 °C/ 8h/ 80 %Vol.	

El mecanismo que se lleva a cabo en la reacción comienza con la oxidación de la esponja de Ni para generar iones Ni²⁺. La tiourea no participa directamente en el mecanismo, pero forma el complejo [Ni(NH₃)₄]²⁺ con el Ni₂₊ con el fin de orientar el crecimiento de la estructura por impedimento estérico formando barras, alambres o agujas. Después, el SeO₂ se hidroliza formando Se que en medio alcalino forma iones Se²⁻. Como la concentración del complejo [Ni(NH₃)₄]²⁺ es muy baja permite que estos reaccionen con un exceso

de Se para formar NiSe₂. Las reacciones de este mecanismo son las siguientes [139]:



5.3 Disposición de residuos

Residuos	Colector
Residuos de los lavados del material con agua.	A
Residuos de los lavados del material con etanol y acetona.	C
Electrodos de Ni con NiSe ₂ y Ni(OH) ₂	B
Material impregnado con sólidos (Ni, Ni(OH) ₂ , NiO, NiSe ₂).	Basura Industrial

5.4 Resultados y discusión

5.4.1 Microscopia electrónica de barrido

En la **Figura 32** se muestran 2 micrografías a 1kX y 10 kX por SEM de la muestra HN-2. Se observa el crecimiento de estructuras poliédricas sobre la superficie de una esponja de Ni, estas se encuentran distribuidas de manera aleatoria y uniforme. Los poliedros tienen un diámetro que varía entre 300 y 800 nm.

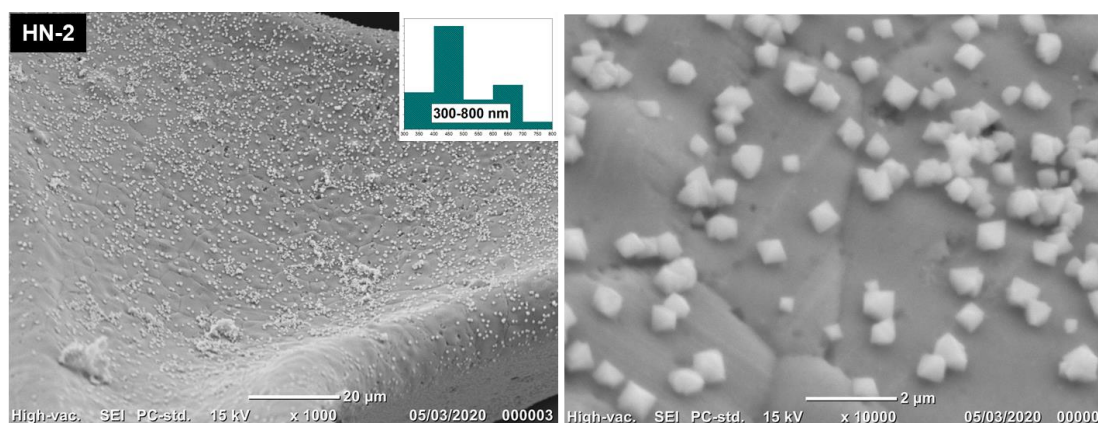


Fig.32 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HN-2 vía doble hidrotermal 1.

En la **Figura 33** se muestran 2 micrografías a 1kX y 6 kX por SEM de la muestra HSN-2. Se observa una estructura en forma de rejilla en donde sus vértices crecen alambres, estos alambres tienen una longitud de entre 500 y 4000 nm. Esta estructura se debe a la deformación de las láminas del primer hidrotermal (observadas en la muestra NNS-9).

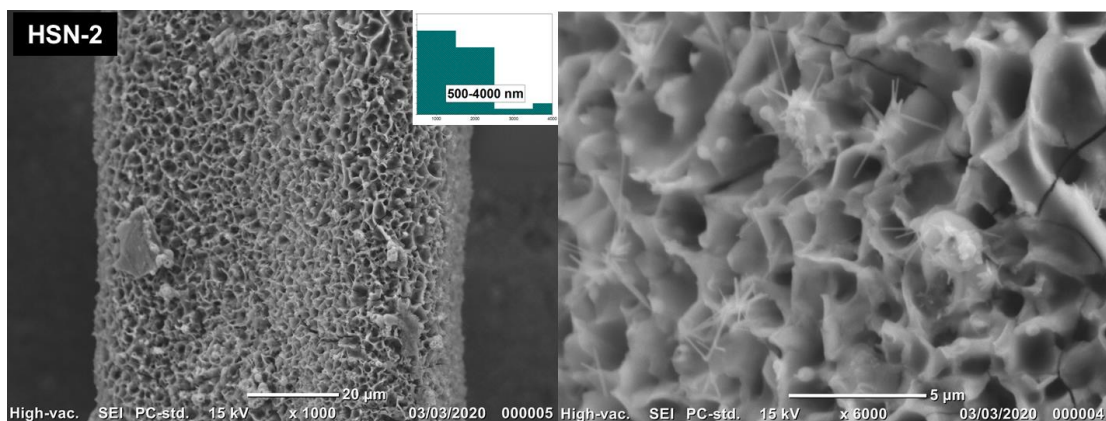


Fig.33 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HSN-2 vía doble

En la **Figura 34** se muestran 2 micrografías a 1kX y 5 kX por SEM de la muestra HN-3. Se observa el crecimiento de estructuras esféricas irregulares con un diámetro de entre 200 y 500 nm, se encuentran distribuidas uniformemente sobre toda la superficie de la esponja de Ni.

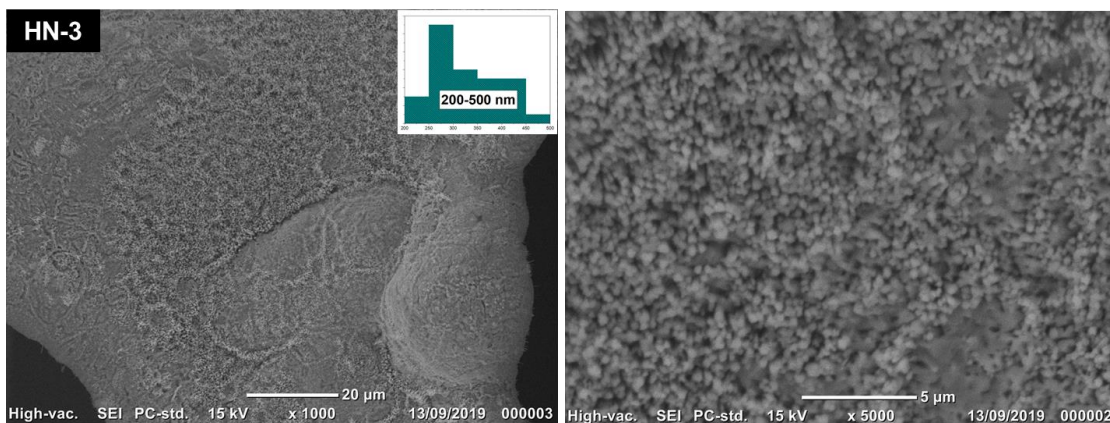


Fig.34 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HN-3 vía doble hidrotermal 2.

En la **Figura 35** se muestran 2 micrografías a 850X y 2200X por SEM de la muestra HSN-3. Se observa una estructura enrejada similar a la muestra HSN-2(**Figura 33**), pero sin que las paredes del enrejado este deformadas, se encuentra sobre toda la superficie de la esponja de Ni y en algunas zonas el enrejado se encuentra cubierto por el exceso de material. Las paredes del enrejado tienen un espesor de entre 50 y 350 nm. Existe una gran diferencia estructural con respecto a la muestra HN-2, debido a que en la muestra HSN-3 se utiliza una esponja con láminas, estas parecen estar fungiendo como plantilla debido a que no se observa otra estructura que se le pueda atribuir al NiSe_2 .

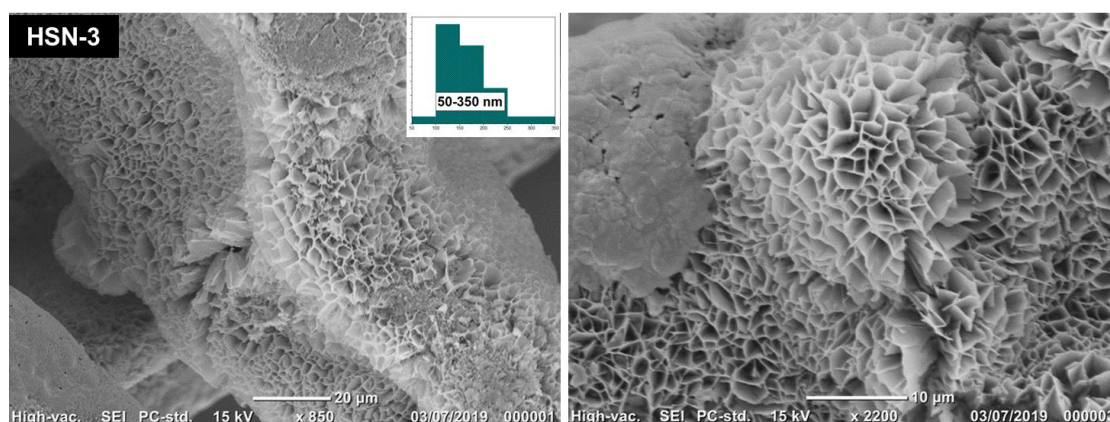


Fig.35 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HSN-3 vía doble hidrotermal 2.

5.4.2 Difracción de rayos X

En la **Figura 36** se muestran los difractogramas de las muestras HSN-2 y HN-2. El difractograma de la muestra HSN-2 presenta tres tipos de reflexiones, el primero corresponde al Ni metálico con señales en 2θ de 44.5° , 51.9° y 76.5° de los planos (111), (200) y (220), respectivamente. La segunda a la fase cúbica del seleniuro de níquel con la ficha PDF: ICDD-041-1495, las reflexiones corresponden a los grados en 2θ de 29.8° , 33.4° , 36.7° , 50.5° , 55.3° y 57.6° con los planos (200), (210), (211), (311), (230) y (321), respectivamente. El otro tipo de reflexiones con señales en 2θ de 19.3° del plano (001) de la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (ficha PDF: ICDD-014-0177). De acuerdo con lo observado en SEM, las láminas formaron una estructura enrejada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en donde creció el NiSe_2 , probablemente los iones seleniuro sustituyeron los iones hidróxido, siendo esta la razón de que sólo difractara una señal correspondiente al $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Para la muestra HN-1 el difractograma muestra dos tipos de reflexiones la primera corresponde al Ni metálico con señales en 2θ de 44.5° , 51.9° y 76.5° de los planos (111), (200) y (220), respectivamente. La segunda a la fase cúbica del seleniuro de níquel con la ficha PDF: ICDD-041-1495, las reflexiones corresponden a los grados en 2θ de 29.8° , 33.4° , 36.7° , 50.5° , 55.3° y 57.6° con los planos (200), (100), (211), (311), (230) y (321), respectivamente. La intensidad de señales del NiSe_2 en la muestra HN-2 es mayor con respecto a la muestra HSN-2, esta diferencia de cristalinidad se observa en las

estructuras observadas por SEM, en donde se muestra la superficie de la esponja de Ni con poliedros perfectamente formados.

Por otro lado, el mecanismo propuesto no parece haberse cumplido en ninguna de las dos muestras. En la muestra HSN-2 ocurrió una mezcla del mecanismo propuesto, porque mediante SEM se observa el crecimiento de estructuras alámbricas, y el posible intercambio de iones hidróxido con iones seleniuro, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Una explicación para haber obtenido la fase hexagonal en vez de la cubica, en la muestra HN-2, es que no se mantuvo el exceso de Se en la solución y ocurrió la formación de NiSeO₃ que precipitó sobre la esponja de níquel para posteriormente formar el NiSe [140]. Esto también explicaría porque no se formó el complejo [Ni(NH₃)₄]²⁺ y no se controló el crecimiento de las estructuras (sección 5.2).

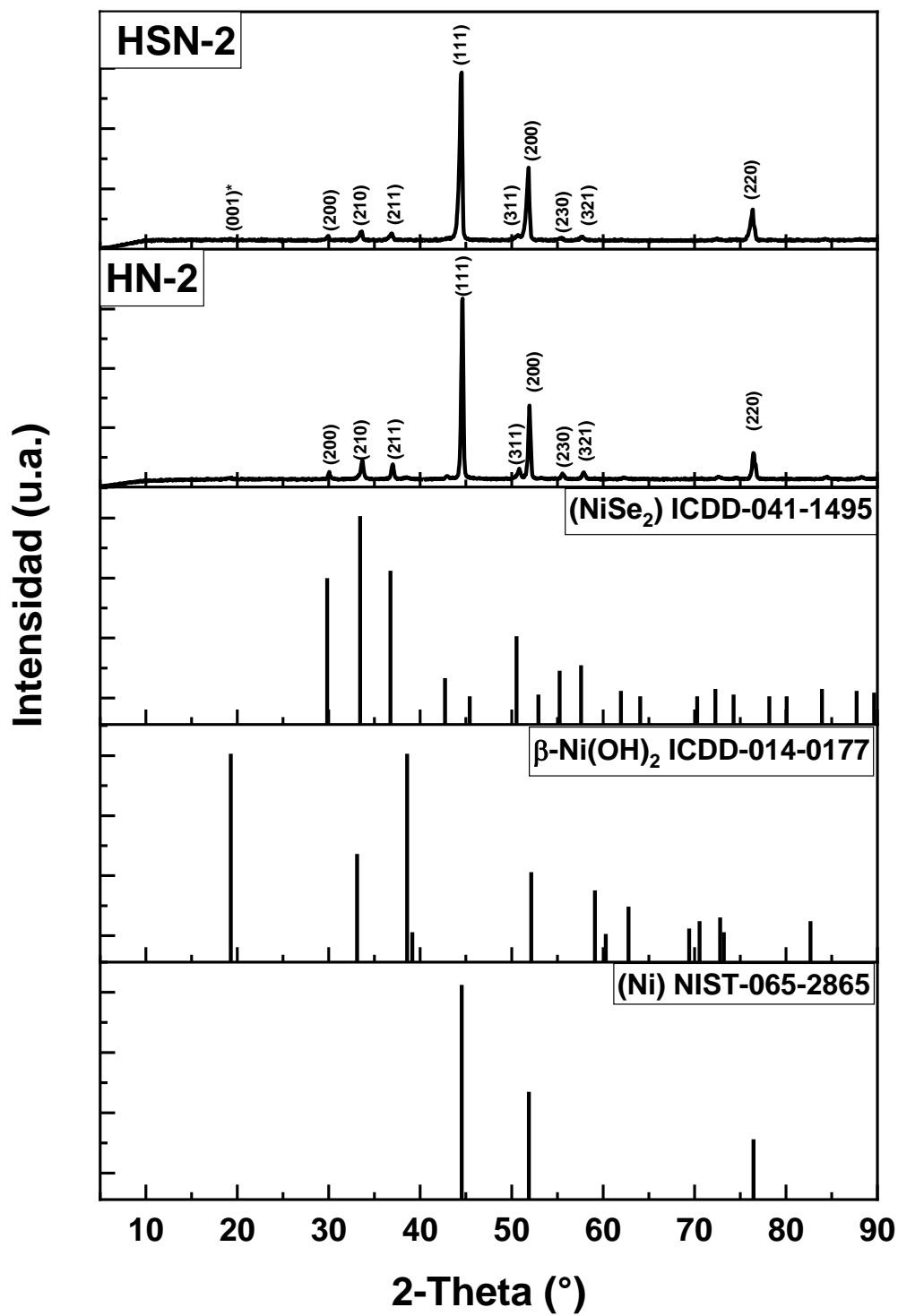


Fig.36 Difractograma de las muestras HSN-2 y HN-2.

En la **Figura 37** se muestran los difractogramas de las muestras HSN-3 y HN-3. El difractograma de la muestra HSN-3 presenta tres tipos de reflexiones, el primero corresponde al Ni metálico con señales en 2θ de 44.5° , 51.9° y 76.5° de los planos (111), (200) y (220), respectivamente. La segunda a la fase cúbica del seleniuro de níquel con la ficha PDF: ICDD-041-1495, las reflexiones corresponden a los grados en 2θ de 29.8° , 33.4° y 36.7° con los planos (200), (100) y (211), respectivamente. El otro tipo de reflexiones con señales en 2θ de 19.3° , 38.6° , 52.1° y 59.1° de los planos (001), (101), (102) y (110), respectivamente, corresponde a la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (ficha PDF: ICDD-014-0177). De acuerdo con lo observado en SEM de la muestra HSN-3, esta presenta un solo tipo de morfología por lo que la estructura enrejada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ debió de funcionar como plantilla en donde ocurrió un intercambio de iones (hidróxido y seleniuro).

Para el difractograma de la muestra HN-3 se observan dos reflexiones. La primera corresponde al Ni metálico con señales en 2θ de 44.5° , 51.9° y 76.5° de los planos (111), (200) y (220), respectivamente. La segunda a la fase hexagonal no estequiométrica $\text{Ni}_{0.95}\text{Se}$ (ficha PDF: ICSD-072-2546) de este se observan dos reflexiones a 32.9° y 49.9° de los planos (101) y (110), respectivamente. La diferencia de fases de seleniuro de níquel por este método de síntesis se puede explicar con el mecanismo

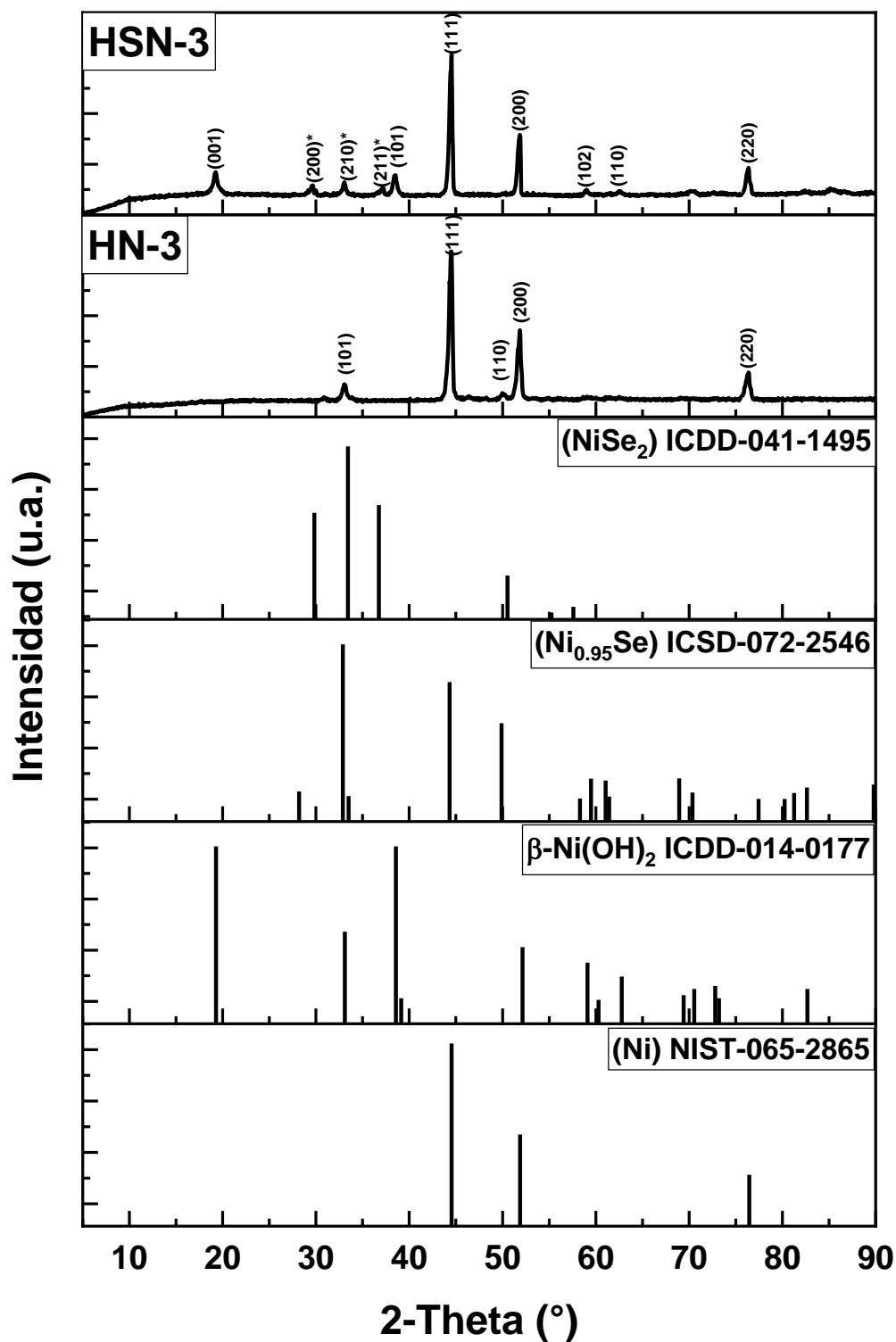


Fig.37 Difractograma de las muestras HSN-3 y HN-3.

5.5 Pruebas electroquímicas

5.5.1 Curvas de polarización

En la **Figura 38** se muestran las curvas de polarización para HER a 5mV/s de las muestras HN-2, HSN-2 junto a una esponja de Ni y una oblea de Pt, a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 , se obtuvieron valores de sobrepotencial de 118.7, 214.4, 325.6 y 49.6 mV, respectivamente. Los sobrepotenciales reportados para la fase cúbica del seleniuro de níquel se encuentran entre 82 y 170 mV [95, 98, 99], esta fase es la que presenta mejor actividad catalítica de los seleniuros de níquel para la reacción de evolución de hidrógeno. Este rango de potencial es tan grande porque existen muchos factores que afectan el electrodo. La muestra HN-2 necesita casi 100 mV menos para generar la misma densidad de corriente (a 10 mA/cm^2), probablemente se deba a que el NiSe_2 no está en contacto con la superficie de la esponja de Ni aumentando la resistencia debida a la interferencia del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que al ser un semiconductor limita la transferencia de electrones, Esto es observado en las micrografías de las **Figuras 32 y 33**.

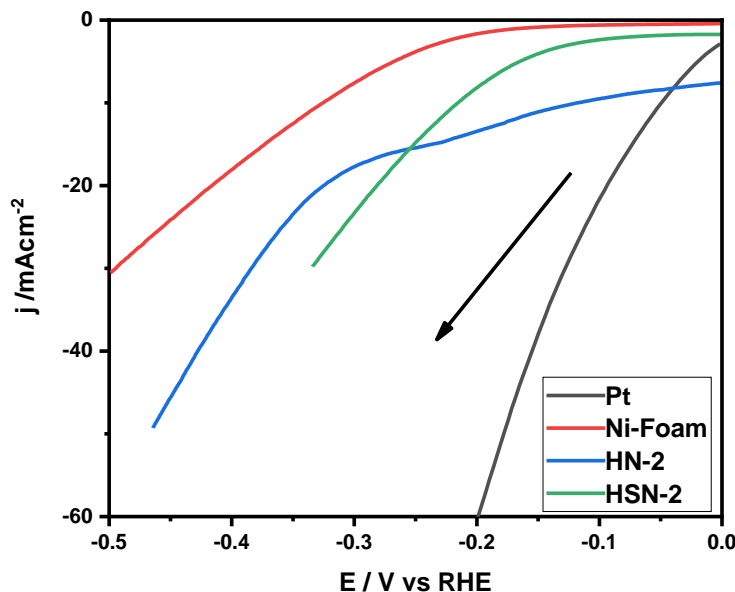


Fig.38 Curvas de polarización para HER de las muestras HN-2 y HSN-2 a 5 mV/s.

En la **Figura 39** se muestran las curvas de polarización para OER a 5 mV/s de las muestras HN-2, HSN-2 junto a una esponja de Ni como comparación, a una densidad de corriente de 10 mA/cm², se obtuvieron valores de sobrepotencial de 229.0, 254.9 y 450.7 mV, respectivamente. También se observa la curva de una oblea de Pt, pero al igual que en la **Figura 18** no alcanza una densidad de corriente suficiente para poder hacer una comparación. La fase hexagonal es la que presenta mejor actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno de los seleniuros de níquel. En bibliografía se reportan valores de sobrepotencial que varían entre 140 y 311 mV, a una densidad de corriente de 10 mA/cm²[95, 141-143], estos valores son consistentes con lo obtenido en ambas muestras. En la gráfica se observa un evento faradaico entre 1.33 y 1.56 V que corresponde a la oxidación del

Ni^{2+} al Ni^{3+} , la muestra no tiene $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por lo que se formó de la oxidación de la esponja de Ni por el electrolito, debido a que gran parte de esta estaba expuesta. Además, por la escala el evento faradaico en la muestra HSN-1 no se logra apreciar.

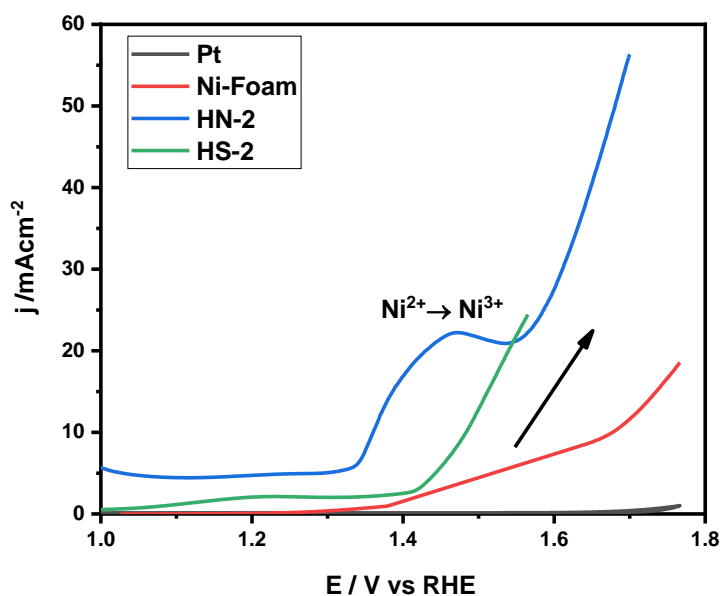


Fig.39 Curvas de polarización para OER de las muestras HN-2 y HSN-2 a 5 mV/s.

En la **Figura 40** se muestran las curvas de polarización para HER a 5 mV/s de las muestras HN-3, HSN-3 junto a una esponja de Ni y una oblea de Pt, a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 , se obtuvieron valores de sobrepotencial de 195.0, 157.3, 325.6 y 49.6 mV, respectivamente. Por este método de síntesis se obtuvieron diferentes fases de seleniuro de níquel. Al comparar la muestra HSN-3 con la HSN-2 (que presentan las mismas fases), se observa una disminución del sobrepotencial de más de 50 mV, esta diferencia de sobrepotencial se puede explicar por su estructura, en la muestra

HSN-2 el NiSe_2 se encuentra en alambres formados sobre el enrejado del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y en la muestra HSN-3 parece haber ocurrido un intercambio de iones por lo que el enrejado está formado por una mezcla de NiSe_2 y $\text{Ni}(\text{OH})_2$, permitiendo un mayor contacto entre ambos compuestos haciendo que se lleve a cabo más fácil la reacción de evolución de hidrógeno.

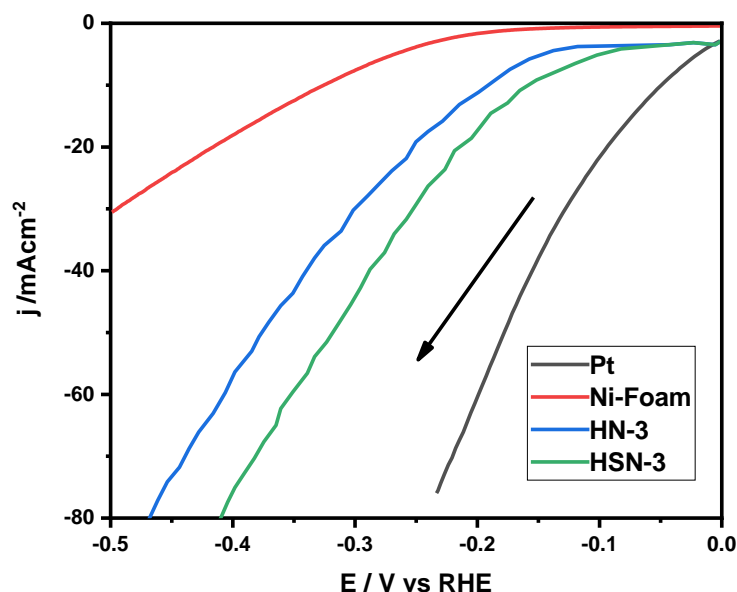


Fig.40 Curvas de polarización para HER de las muestras HN-3 y HSN-3 a 5 mV/s.

En la **Figura 41** se muestran las curvas de polarización para OER a 5mV/s de las muestras HN-3, HSN-3 junto a una esponja de Ni como comparación, a una densidad de corriente de 10 mA/cm², se obtuvieron valores de sobrepotencial de 348.4, 238.1 y 450.7 mV, respectivamente. Al comparar la muestra HSN-3 con la HSN-2, se observa que la muestra HSN-3 presenta un sobrepotencial menor (~24 mV menos), Esta diferencia se le puede atribuir a que la estructura es más estable. Por otro lado, la muestra

HN-3 presenta una mayor densidad de corriente conforme aumenta el potencial y debido a que la fase hexagonal del seleniuro de níquel cataliza mejor la reacción de evolución de hidrógeno. En ambas muestras se observa una reacción faradaica que comienza a los 1.41 V debida a la oxidación del Ni^{2+} al Ni^{3+} .

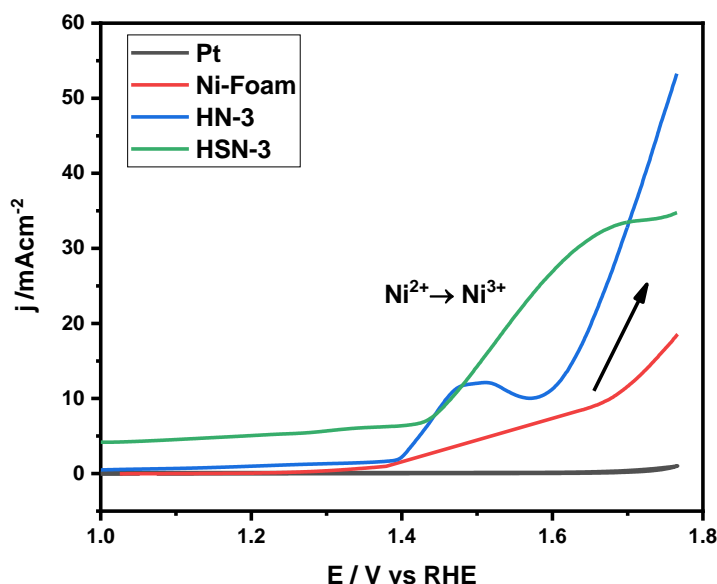


Fig.41 Curvas de polarización para OER de las muestras HN-3 y HSN-3 a 5 mV/s.

5.5.2 Pendiente de Tafel

En la **Figura 42**, se observan las pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-2, HSN-2, la esponja de níquel y el platino con valores de 105, 108 y 157 mV/década, respectivamente. Estos valores de la pendiente indican que la reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo por un proceso combinado Volmer-Heyrovsky ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^-$). Las muestras HN-2 y HSN-2 tienen una pendiente similar por lo que no

se observa la contribución del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en el mecanismo de reacción, caso similar a lo presentado en la muestra NNSC-11.

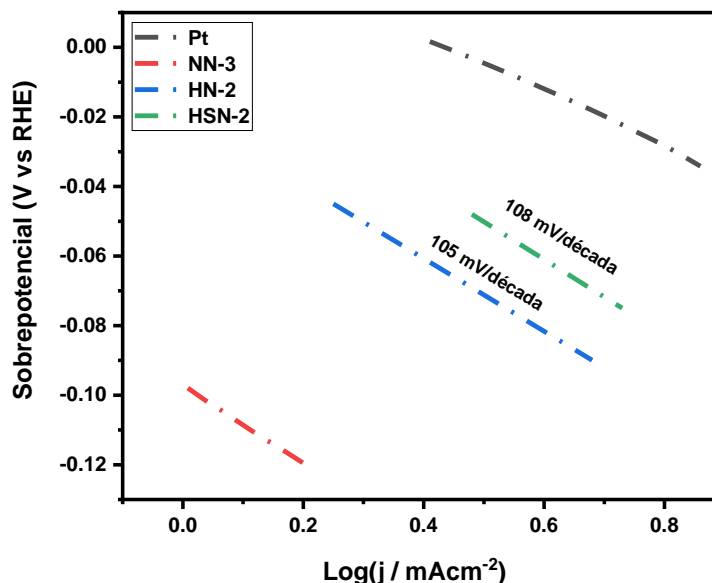


Fig.42 Pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-2 y HSN-2 a 5 mV/s.

En la **Figura 43**, se observan las pendientes de Tafel para OER de la esponja de níquel, NNS-), HN-2 y HSN-2 con valores de 34, 23, 49 y 56 mV/década, respectivamente. Las muestras con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ presentan una pendiente de Tafel baja debido a que por fuerzas de Van Der Waals ocurre la formación de un intermediario por la adsorción de oxígeno (M-O_{ads}). Este paso es determinante en la reacción y controla la cinética de la reacción OER siendo esta favorecida. Para este paso la pendiente de Tafel teórica es ~ 40 mV/década [130]. Para la muestra HN-2 se tiene un valor de pendiente similar al de la muestra HSN-2 debido a que se formó $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre su superficie.

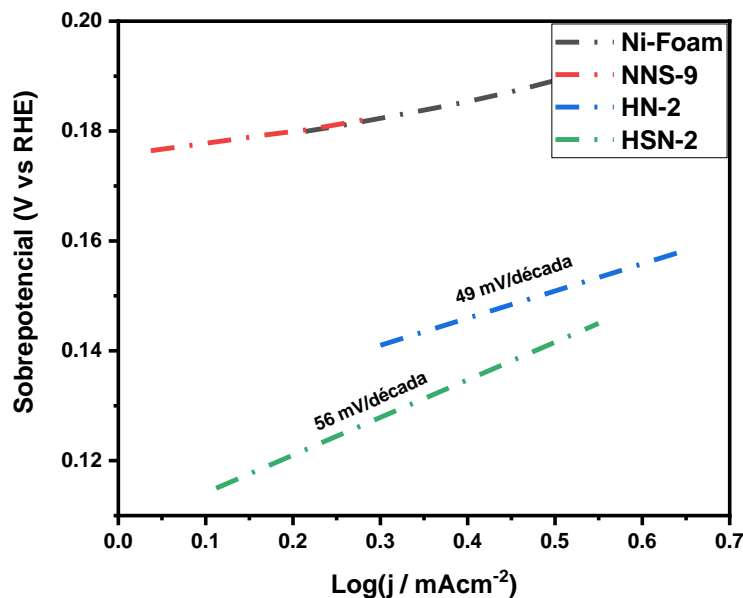


Fig.43 Pendientes de Tafel para OER de las muestras HN-2 y HSN-2 a 5 mV/s.

En la **Figura 44**, se observan las pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-3, HSN-3, la esponja de níquel y el platino con valores de 128, 102, 157 y 84 mV/década, respectivamente. Estos valores de la pendiente indican que la reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo por un proceso combinado Volmer-Heyrovsky ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^-$). Las muestras HN-3 y HSN-3 tienen una diferencia de pendiente de 26 mV/década, pero está en el rango de valores para presentar el mismo mecanismo de reacción [129]. No se observa la contribución del Ni(OH)₂, caso similar a lo presentado en la muestra NNSC-11 HSN-2. En estas muestras las estructuras del seleniuro de níquel no están cubriendo las láminas del Ni(OH)₂, por lo que este valor de pendiente se le puede atribuir a que se encuentran demasiado dispersas y los protones generados migran al seno de la solución

en vez de adsorberse en la superficie del seleniuro. Otra explicación a estos valores es que las láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ crecieron más en el segundo hidrotermal y están disminuyendo la conductividad.

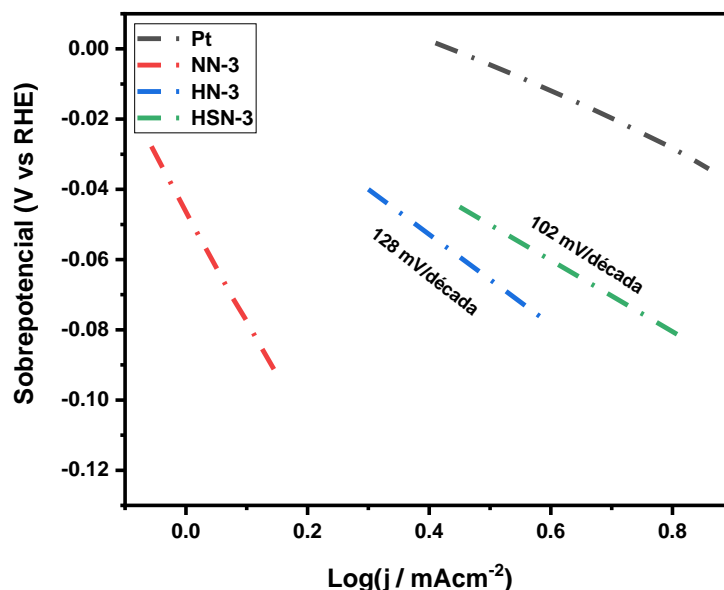


Fig.44 Pendientes de Tafel para HER de las muestras HN-3 y HSN-3 a 5 mV/s.

En la **Figura 45**, se observan las pendientes de Tafel para OER de la esponja de níquel, NNS-), HN-3 y HSN-3 con valores de 34, 23, 143 y 57 mV/década, respectivamente. Las muestras con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ presentan una pendiente de Tafel baja debido a que por fuerzas de Van Der Waals ocurre la formación de un intermediario por la adsorción de oxígeno (M-O_{ads}). Este paso es determinante en la reacción y controla la cinética de la reacción OER siendo esta favorecida. Para este paso la pendiente de Tafel teórica es ~ 40 mV/década [130]. La muestra NS-5 el valor de pendiente de Tafel es característico de un proceso combinado Volmer, Heyrovsky y Tafel. Si

comparamos el valor de la pendiente de Tafel de la muestra HN-1 con la HN-3, se observa una diferencia de 36 mV/década a favor de la muestra HN-1, uno de los factores que influyen esta diferencia es que la fase hexagonal presenta una mayor actividad catalítica que la fase cúbica y, por lo tanto, la cinética de reacción debe ser mayor al formarse el O_2 a partir del oxígeno adsorbido. Por otro lado, en la curva de polarización del HN-2 se observa un evento faradaico que corresponde a la oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} , por lo que se esperaba una pendiente de Tafel similar a la de la muestra HSN-3; sin embargo, este es muy pequeño y no se ve el efecto.

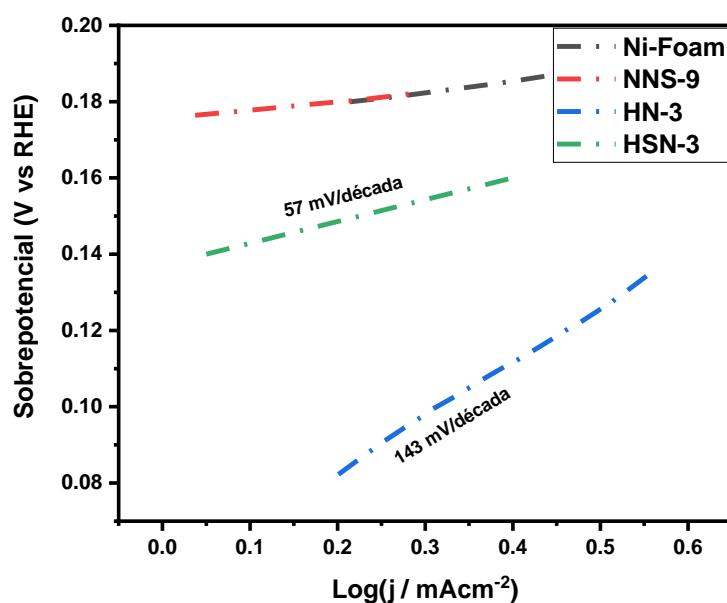


Fig.45 Pendientes de Tafel para OER de las muestras HN-3 y HSN-3 a 5 mV/s.

5.5.3 Espectroscopia de impedancia

En la **Figura 46** se muestra el espectro de impedancia electroquímica para a) HER (200 mV de sobrepotencial) y b) OER (0.7 V vs RHE) de las muestras HN-2 y HSN-2 a un sobrepotencial de 200 mV con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz a una amplitud de 10 mV. Se seleccionaron esos potenciales para medición de acuerdo con el **Anexo 5**. Se utilizó un circuito tipo Randles para realizar la simulación de los circuitos equivalentes de acuerdo con lo mencionado en la sección 3.5.3.

Para HER la resistencia de la transferencia de carga (R_t) es menor para la muestra HN-2. Para OER ocurre lo contrario, la muestra HSN-2 es la que presenta menor resistencia a la transferencia de carga debido al $\text{Ni}(\text{OH})_2$, esta misma tendencia es observada en los espectros de impedancia de las muestras NS-5 y NNSC-11. En la **Tabla 11** se resumen los valores de cada elemento del circuito tipo Randles con el que fueron ajustados los espectros para HER y OER.

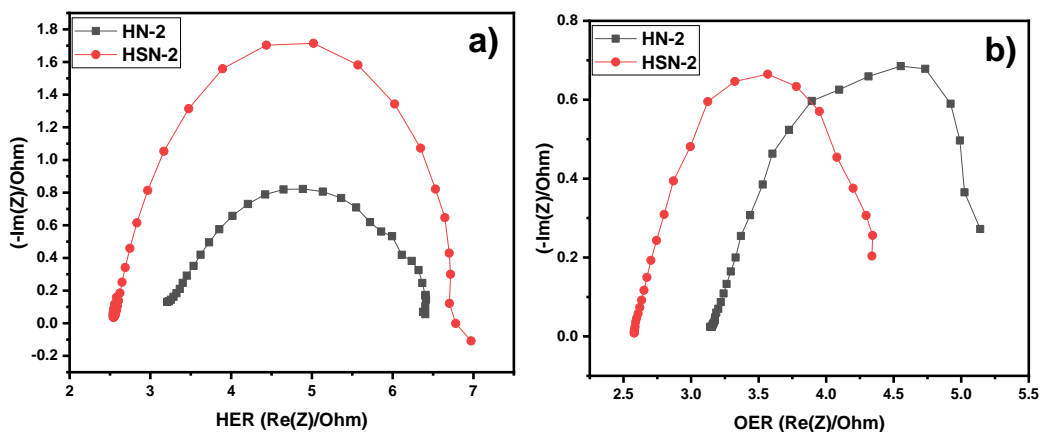


Fig.46 Espectro de impedancia electroquímica para a) HER y b) OER de las muestras HN-2 y HSN-2 a un sobrepotencial de 200 mV.

Tabla 11 Resumen de los valores de los elementos del circuito tipo Randles en impedancia electroquímica para las muestras HSN-2 y HN-2.

		R_s / Ohm	$Q_2/F.s^{(a-1)}$	a_2	R_t / Ohm	χ^2
HER	HSN-2	2.579	9.54E-03	0.8517	4.323	0.0168
	HN-2	3.182	1.46E-02	0.5845	3.341	5.24E-03
OER	HSN-2	2.612	0.1502	0.7931	1.836	6.23E-03
	HN-2	3.2	0.1959	0.6997	2.206	0.02875

En la **Figura 47** se muestra el espectro de impedancia electroquímica para a) HER (200 mV de sobrepotencial) y b) OER (0.7 V vs RHE) de las muestras HN-3 y HSN-3 a un sobrepotencial de 200 mV con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz a una amplitud de 10 mV. Se seleccionaron esos potenciales para medición de acuerdo con el estudio realizado en el **Anexo 6**. Se utilizó un circuito tipo Randles para realizar la simulación de los circuitos equivalentes de acuerdo con lo mencionado en la sección 3.5.3.

Para HER la resistencia de la transferencia de carga (R_t) es menor para la muestra HSN-3, esta mayor facilidad con que se lleven a cabo los procesos de transferencia está relacionada con la fase hexagonal que tiene más actividad catalítica para esta reacción. Para OER ocurre lo contrario, la muestra HN-3 es la que presenta menor resistencia a la transferencia de carga, esto se apoya los valores obtenidos en las curvas de polarización donde esta muestra tiene mayor producción de densidad de corriente. En la **Tabla 12** se resumen los valores de cada elemento del circuito tipo Randles con el que fueron ajustados los espectros para HER y OER.

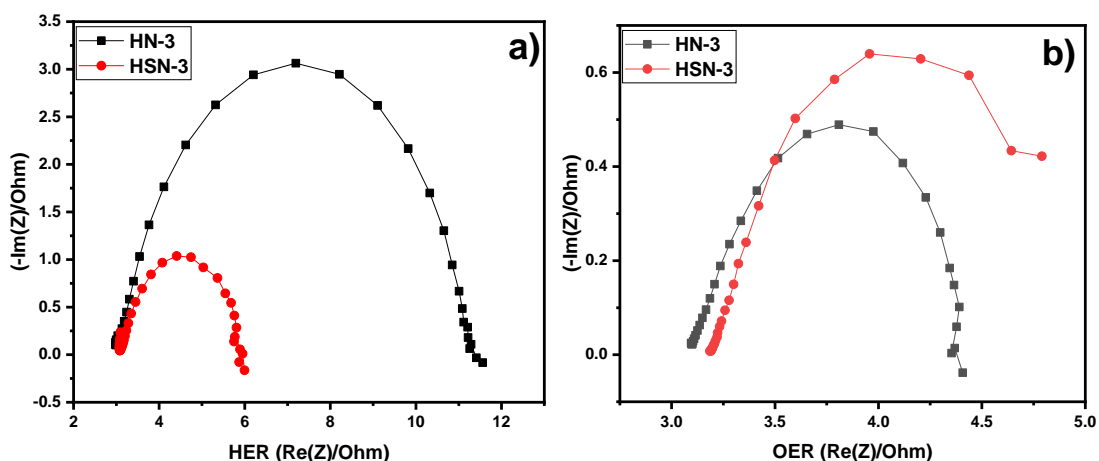


Fig.47 Espectro de impedancia electroquímica para a) HER y b) OER de las muestras HN-3 y HSN-3 a un sobrepotencial de 200 mV.

Tabla 12 Resumen de los valores de los elementos del circuito tipo Randles en impedancia electroquímica para las muestras HSN-3 y HN-3.

		$R_s/\text{ Ohm}$	$Q_2/F.s^{(a-1)}$	a_2	$R_t/\text{ Ohm}$	χ^2
HER	HSN-3	3.127	0.01692	0.8025	2.844	5.17E-03
	HN-3	3.103	2.46E-03	0.8252	8.154	0.0296
OER	HSN-3	3.24	0.4973	0.8147	1.744	3.83E-03
	HN-3	3.146	0.05647	0.8091	1.302	4.68E-03

5.5.4 Pruebas de estabilidad

Se realizaron pruebas de estabilidad para la muestra HSN-3 mediante y voltamperometría cíclica para las dos reacciones de evolución. La **Figura 48a** muestra el ciclo 1 y el ciclo 500 de la parte de reducción de una voltamperometría cíclica en un rango de potencial de -0.025 y -0.40 V para HER y el ciclo 1 y 500 de la parte de oxidación en un rango de potencial de 1.0 y 1.8 V, Para HER se observa que con el aumento de ciclos aumenta el

potencial necesario para obtener la misma densidad de corriente, siendo más notorio a partir de 15 mA/cm^2 . Como ejemplo si se toma como base una densidad de corriente de 20 mA/cm^2 para el primer ciclo es necesario aplicar un sobrepotencial de -0.305 V y para el ciclo 500 -0.316 V , lo que significa un aumento en potencial de 3.5% . Para la **Figura 48b** se observa la oxidación del Ni^{2+} al Ni^{3+} que es característica de las muestras que contienen $\text{Ni}(\text{OH})_2$; además, se observa que el máximo de oxidación se ve más definido a los 500 ciclos y se corresponde con el valor teórico de 1.41 V para este evento [135]. En cuanto a sobrepotencial no se observa una diferencia significativa.

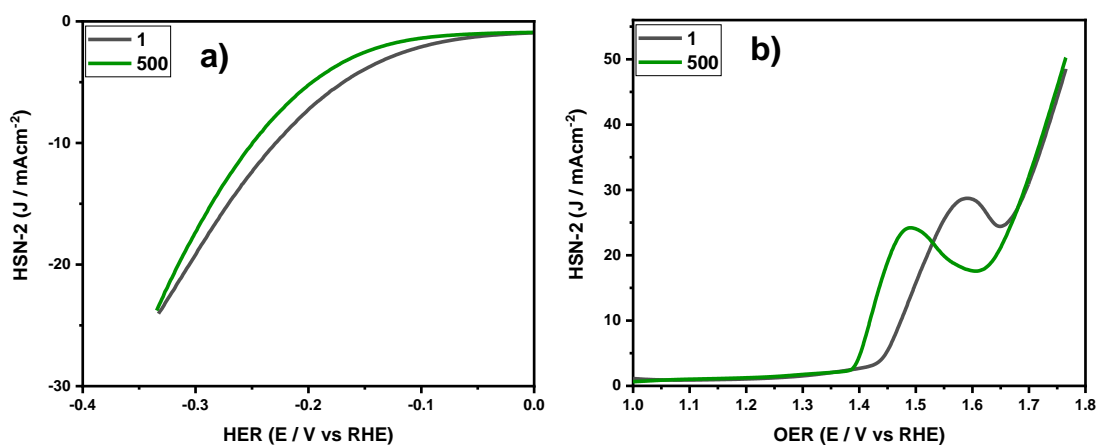


Fig.48 Pruebas de estabilidad (CV) para la muestra HSN-2 de las reacciones a) HER y b) OER.

Se realizaron pruebas de estabilidad para la muestra HSN-3 mediante voltamperometría cíclica para las dos reacciones de evolución. La **Figura 49a** muestra el ciclo 1 y el ciclo 500 de la parte de reducción de una voltamperometría cíclica en un rango de potencial de -0.025 y -0.40 V para

HER y el ciclo 1 y 500 de la parte de oxidación en un rango de potencial de 1.0 y 1.8 V, Para HER se observa que con el aumento de ciclos aumenta el potencial necesario para obtener la misma densidad de corriente, siendo más notorio a partir de 15 mA/cm^2 . Como ejemplo si se toma como base una densidad de corriente de 30 mA/cm^2 para el primer ciclo es necesario aplicar un sobrepotencial de -0.341 V y para el ciclo 500 -0.391, lo que significa un aumento en potencial de 12.8%. Para la **Figura 49b** se observa la oxidación del Ni^{2+} al Ni^{3+} que es característica de las muestras que contienen $\text{Ni}(\text{OH})_2$; además, se observa que el máximo de oxidación se ve más definido a los 500 ciclos y se corresponde con el valor teórico de 1.41 V para este evento. En cuanto a sobrepotencial no se observa una diferencia significativa, mismo caso que en la muestra HSN-2.

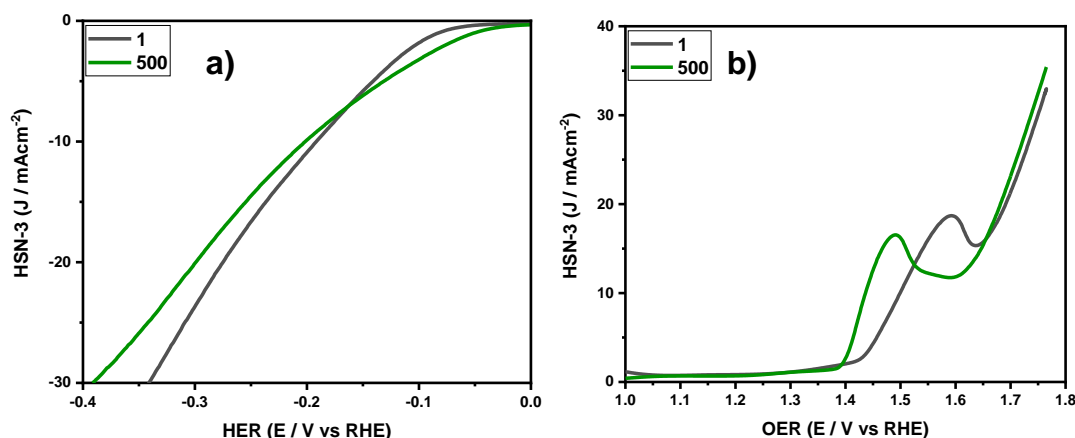


Fig.49 Pruebas de estabilidad (CV) para la muestra HSN-3 de las reacciones a)

HER y b) OER.

5.6 Demostración de la capacidad de electrocatálisis

Con la finalidad de probar la efectividad de los materiales como electrodos bifuncionales se procedió a aplicar un potencial constante para determinar la eficiencia de la catálisis en una celda donde el electrodo de trabajo y el contraelectrodo eran el mismo material. En el doble hidrotermal 1, la muestra HSN-2 exhibió un buen rendimiento en el proceso de separación del agua al producir una densidad de corriente de 10.6 mA/cm² con un voltaje de celda aplicado de 1.6 V en KOH 1.0 M. En este proceso se dio una producción constante de burbujas de O₂ y H₂ liberándose de ambos electrodos de manera constante. Aunque el voltaje termodinámico del proceso de división del agua es de 1.229 V, se estima que un electrolizador ideal debería realizar el proceso a 1.48 V para una máxima eficiencia sin que ocurra algún intercambio de calor en el entorno (potencial termoneutral). Se calculó la eficiencia energética de la electrólisis como la relación entre 1.48 V y el voltaje de la celda de división del agua. Este resultado se comparó con la eficiencia energética obtenida de un electrocatalizador de Pt para HER y RuO₂ para OER, con un voltaje de celda de 1.61 V a 10 mA/cm² (92 % de eficiencia)[95]. A una eficiencia de ~92% el compuesto de la muestra HSN-2 tuvo una densidad de corriente ligeramente mayor, por lo que se puede considerar que es un mejor electrocatalizador que el par Pt/RuO₂.

En el doble hidrotermal 2, a muestra HSN-3 exhibió un buen rendimiento en el proceso de separación del agua al producir una densidad de corriente de 19.3

mA/cm² con un voltaje de celda aplicado de 1.6 V en KOH 1.0 M. Al compararlo con el par Pt/RuO₂ a una eficiencia de ~92%, este compuesto generó casi el doble de densidad de corriente por lo que resulta ser mucho mejor electrocatalizador. Se probó a una eficiencia de 95.5% (voltaje de celda de 1.55V) y generó una densidad de corriente de 8.6 mA/cm². Demostrando una mayor eficiencia que el par Pt/RuO₂, siendo el compuesto que presentó mejores resultados en esta prueba al compararlo con los compósitos de las muestras NNSC-11, HSN-1 y HSN-2.

5.7 Conclusiones

Doble hidrotermal 1

Se realizó la síntesis de nano-láminas de Ni(OH)₂ y poliedros de NiSe₂ soportados sobre una esponja de Ni mediante un proceso de doble hidrotermal.

En XRD se registró que en el primer hidrotermal se obtuvo la fase beta del Ni(OH)₂ y para el segundo hidrotermal la fase cúbica del seleniuro de Ni (NiSe₂) para la muestra NiSe₂/Ni(OH)₂/Ni. En cuanto a la muestra NiSe₂/Ni corresponde a la fase cúbica del seleniuro de Ni.

En las micrografías SEM se muestra el crecimiento de poliedros y alambres para el NiSe/Ni y NiSe/Ni(OH)₂/Ni, respectivamente.

En el segundo hidrotermal las láminas impiden el crecimiento de los poliedros del seleniuro de Ni.

Las curvas de polarización mostraron un menor sobrepotencial para el NiSe_2/Ni en HER y OER.

Las pruebas para determinar la capacidad como electrocatalizador de las reacciones HER y OER mostraron que el NiSe_2/Ni presenta mejores propiedades para su uso como electrocatalizador bifuncional.

Mediante la pendiente de Tafel se determinó que las reacciones HER se llevan a cabo por un proceso combinado Volmer-Heyrovsky. Para las reacciones OER se obtuvo una pendiente característica de muestras con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para las muestras NiSe_2/Ni y $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$.

Las pruebas de impedancia mostraron una resistencia a la transferencia de carga similar para NiSe_2/Ni y $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$, tanto para HER como para OER.

Al comparar las propiedades electroquímicas del $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ y el NiSe_2/Ni , podemos concluir que existe efecto al agregar $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en el sobrepotencial y el mecanismo de reacción para OER.

Las pruebas de estabilidad mostraron un alto porcentaje de retención de la capacidad del $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$.

El compuesto $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ presenta mejores propiedades como catalizador para las reacciones HER y OER que el par Pt/RuO_2 .

Doble hidrotermal 2

Se realizó la síntesis de nano-láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NiSe_2 soportados sobre una esponja de Ni mediante un proceso de doble hidrotermal.

Se realizó la síntesis de estructuras irregulares de $\text{Ni}_{0.95}\text{Se}$ soportados sobre una esponja de Ni mediante el proceso hidrotermal.

En XRD se registró que en el primer hidrotermal se obtuvo la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y para el segundo hidrotermal la fase cúbica del seleniuro de Ni (NiSe_2) para la muestra $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$. En cuanto a la muestra NiSe_2/Ni corresponde a la fase hexagonal no estequiométrica del seleniuro de Ni.

En las micrografías SEM se muestra el crecimiento de estructuras irregulares y un enrejado de láminas para el NiSe_2/Ni y $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$, respectivamente.

En el segundo hidrotermal ocurre un intercambio iónico por lo que parte de las láminas del hidróxido es sustituido por seleniuro.

Las curvas de polarización mostraron un menor sobrepotencial para el NiSe_2/Ni en HER y OER.

Las pruebas para determinar la capacidad como electrocatalizador de las reacciones HER y OER mostraron que el NiSe_2/Ni presenta mejores propiedades para su uso como electrocatalizador para HER, mientras que el mejor electrocatalizador para OER fue la muestra $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$.

Mediante la pendiente de Tafel se determinó que las reacciones HER se llevan a cabo por un proceso combinado Volmer-Heyrovsky. Para las reacciones OER se obtuvo una pendiente característica de muestras con Ni(OH)₂ para la muestra y NiSe₂/Ni(OH)₂/Ni, mientras que para la muestra NiSe₂/Ni se obtuvo un valor que corresponde a un proceso combinado de los diferentes pasos de la reacción.

Las pruebas de impedancia mostraron una resistencia a la transferencia de carga menor para NiSe₂/Ni(OH)₂/Ni en HER, mientras que para OER las muestras NiSe₂/Ni y NiSe₂/Ni(OH)₂/Ni presentaron un valor similar.

Al comparar las propiedades electroquímicas del NiSe₂/Ni(OH)₂/Ni y el NiSe₂/Ni, podemos concluir que existe efecto al agregar Ni(OH)₂ en el sobrepotencial y el mecanismo de reacción para OER.

Las pruebas de estabilidad mostraron un alto porcentaje de retención de la capacidad del NiSe₂/Ni(OH)₂/Ni, tanto para HER como para OER.

El compuesto NiSe₂/Ni(OH)₂/Ni presenta mejores propiedades como catalizador para las reacciones HER y OER que el par Pt/RuO₂.

CAPÍTULO 6: MATERIALES ALTERNATIVOS

6.1 Introducción

En la búsqueda de materiales que catalicen la reacción de producción de hidrógeno y que sustituyan a los metales nobles se han estudiado diversos materiales, de los que destacan los calcogenuros de metales de transición.

En el año 2018, Wang & Gao realizaron un compendio de información con calcogenuros de metales de transición y el avance que se ha tenido los últimos 5 años en la disminución del sobrepotencial requerido para llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno a una densidad de corriente de 10 mV/cm^2 , teniendo como base el platino. Del 2014 al 2017 hubo una disminución de $\sim 200 \text{ mV}$ en el sobrepotencial, por lo que se está llegando a igualar el sobrepotencial del platino. Los compuestos que presentan estas propiedades son los seleniuros, fosfuros, carburos y seleniuros de níquel, hierro, molibdeno y cobalto [144].

Por lo que se decidió realizar pruebas sintetizando compósitos de seleniuro con molibdeno y cobalto.

6.2 Materiales y métodos

6.2.1 Síntesis del compuesto vía doble hidrotermal

La síntesis de los compósitos a base de níquel se realizó mediante un proceso de doble hidrotermal en donde el primer hidrotermal consistió en la formación de una plantilla utilizando como reactivos CoCl_2 y urea en una relación 1:4, respectivamente, formando el complejo $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.2}(\text{OH})_{1.1}$ que presenta una estructura alámbrica. La **Tabla 13** muestra las condiciones usadas para sintetizar alambres de bajo espesor. Posteriormente, el segundo hidrotermal consistió en una selenización vía hidrotermal usando como fuente de selenio al SeO_2 .

Tabla 13 Condiciones probada para la síntesis del complejo de cobalto.

Tiempo (h)	Temperatura (°C)
10	130
10	90

Las pruebas que usaron molibdeno consistieron en sintetizar NiMoO_4 y NiMoS_4 soportados sobre una esponja de níquel. Para la síntesis se utilizó Na_2MoO_4 como fuente de molibdeno y como fuente de azufre el Na_2S en relación estequiométrica.

Las condiciones de síntesis de las pruebas con cobalto y molibdeno se resumen en la **Tabla 14**.

Tabla 14 Condiciones experimentales utilizadas para las síntesis utilizando cobalto y molibdeno.

Nomenclatura	Producto	Condiciones experimentales	
		1 ^{er} Hidrotermal	2 ^o Hidrotermal
NCO-1	Ni/Co(CO ₃) _{0.35} Cl _{0.2} (OH) _{1.1}	130 °C/ 10h/ 80 %Vol.	--
NCOS-2	Ni/CoSe _x	180 °C/ 10h/ 80 %Vol.	130 °C/ 8h 80 %Vol.
NCO-3	Ni/Co(CO ₃) _{0.35} Cl _{0.2} (OH) _{1.1}	90 °C/ 10h/ 80 %Vol.	--
NNCO-4	Ni/Ni(OH) ₂ /Co(CO ₃) _{0.35} Cl _{0.2} (OH) _{1.1}	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	130 °C/ 24h/ 80 %Vol.
NMO-5	Ni/NiMoO ₄	180 °C/ 67h/ 80 %Vol.	--
NMOS-6	Ni/NiMoS ₄	180 °C/ 8h/ 80 %Vol.	--
NCOMO-7	Ni/NiCoMoSe ₄	130 °C/ 10h/ 80 %Vol.	180 °C/ 8h/ 80 %Vol.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Microscopía electrónica de barrido

En la **Figura 50** se observan las micrografías de la muestra NCO-1 que corresponde al complejo Co(CO₃)_{0.35}Cl_{0.2}(OH)_{1.1}. En esta se observan alambres unidos en forma de estrella que tienen un espesor submicrométrico.

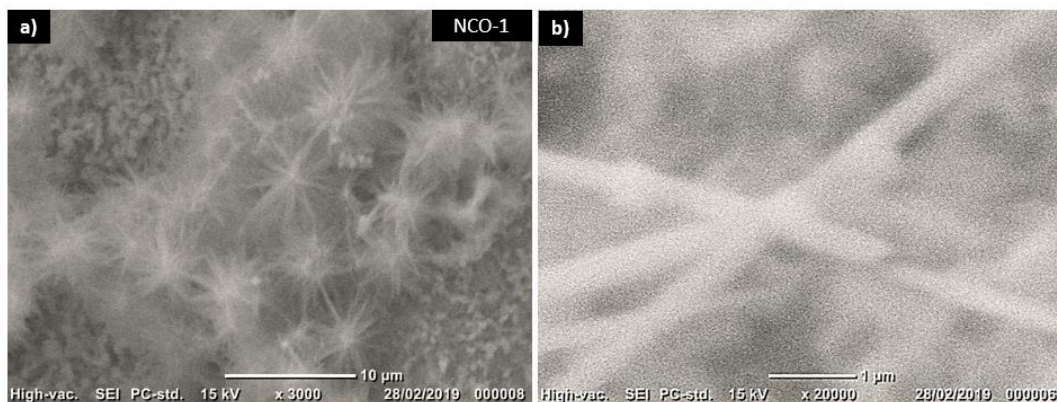


Fig.50 Micrografías a diferentes magnificaciones de $\text{Ni/Co(CO}_3\text{)}_{0.35}\text{Cl}_{0.2}\text{(OH)}_{1.1}$ vía hidrotermal.

En la **Figura 51** se muestran las micrografías de la muestra NCOS-2 a diferentes magnificaciones, en donde se observa que ocurre un cambio de morfología de alambres (plantilla, complejo de Co) a esferas huecas. Este comportamiento significa que en algún pasó de la reacción del segundo hidrotermal se formó un intermediario en el cual cambió la morfología a esferas y al ocurrir la selenización se liberó el carbonato del complejo.

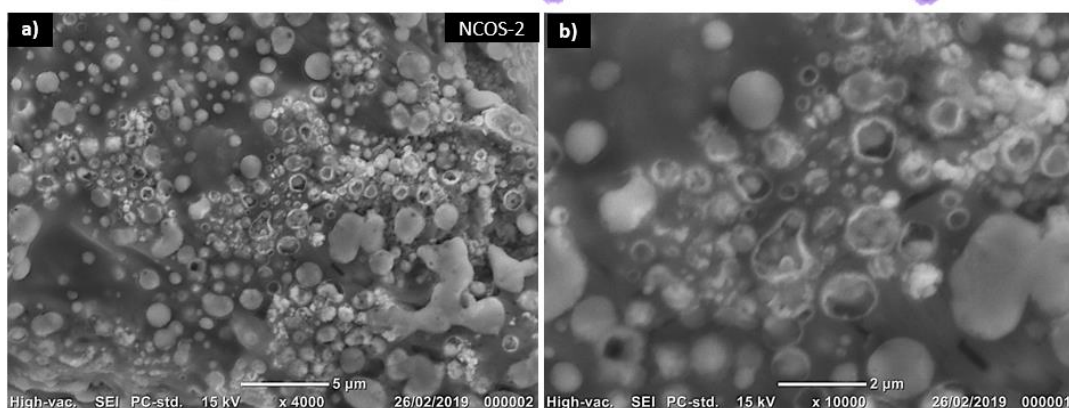


Fig.51 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/CoSe_x vía hidrotermal.

En la **Figura 52** se muestran las micrografías de la muestra NNCO-3 a diferentes magnificaciones, en donde se observa un crecimiento de listones del $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.2}(\text{OH})_{1.1}$, sobre una esponja de níquel con $\text{Ni}(\text{OH})_2$, este cambio de morfología del complejo se debe a que las láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ impidió el crecimiento de los alambres sobre la esponja y en su lugar crecieron sobre las láminas adoptando su estructura.

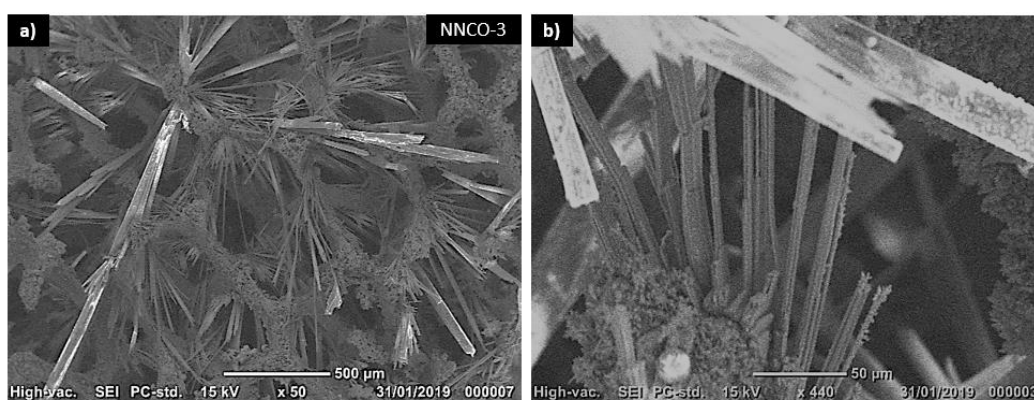


Fig.52 Imagen y micrografías de $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.2}(\text{OH})_{1.1}$ vía hidrotermal.

En la **Figura 53** se muestran las micrografías de la muestra NCO-4 a diferentes magnificaciones, en donde se observa que al disminuir la temperatura de reacción para la obtención del complejo de 130 (muestra NCO-1) a 90°C el espesor de los alambres disminuye. Además, estos forman cúmulos de alambres con apariencia de pétalos de flores.

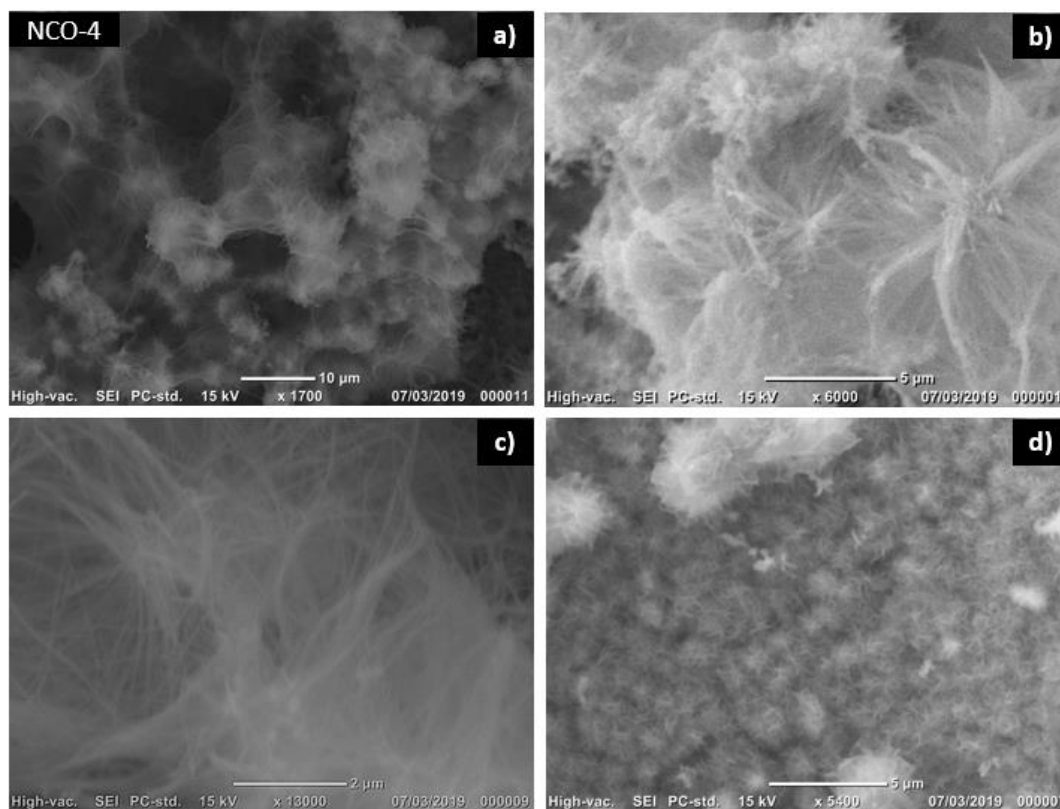


Fig.53 Micrografías a diferentes magnificaciones de $\text{Ni/Co(CO}_3\text{)}_{0.35}\text{Cl}_{0.2}\text{(OH)}_{1.1}$ vía hidrotermal.

En la **Figura 54** se muestran las micrografías de la muestra NMO-5 a diferentes magnificaciones, en donde se observa un crecimiento de láminas de NiMoO_4 de espesor micrométrico, que al ser tan grandes dificultan la adhesión sobre la esponja de níquel provocando pérdida del material.

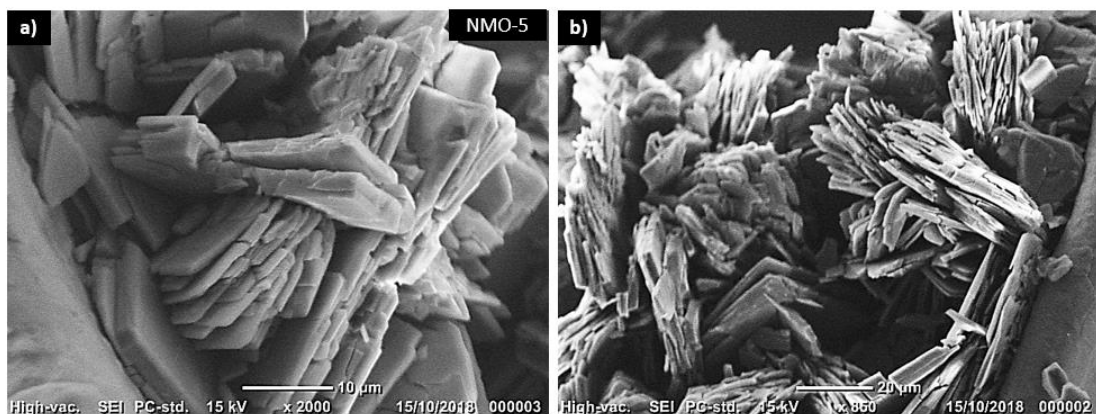


Fig.54 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/NiMoO₄ vía hidrotermal.

En la **Figura 55** se muestran las micrografías de la muestra NMOS-6 a diferentes magnificaciones, en donde se observa la formación de láminas de NiMoS₄ de manera homogénea sobre la superficie. Sin embargo, las láminas forman una película muy gruesa que se fragiliza.

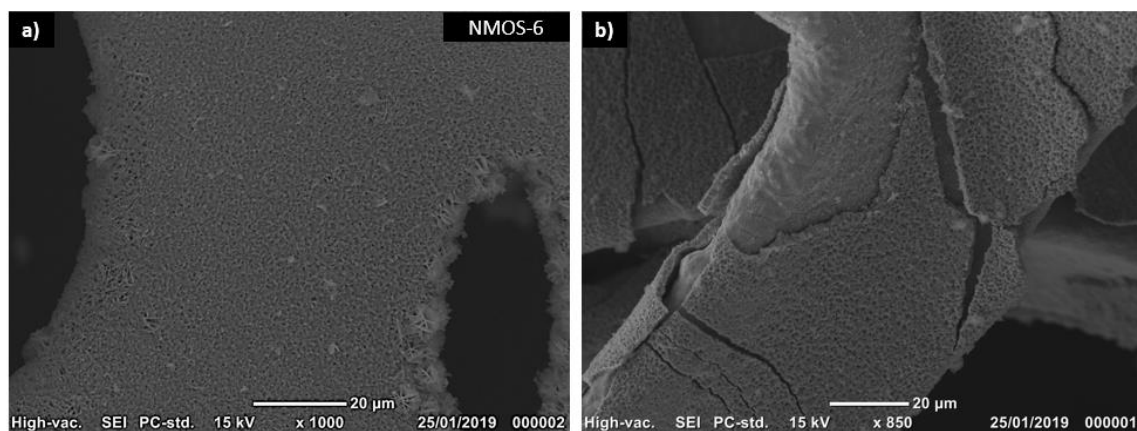


Fig.55 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/NiMoS₄ vía hidrotermal.

La prueba para la obtención del NiMoO_4 mostró una baja adherencia sobre la superficie de la esponja de Ni, mientras que el NiMoS_4 creció uniformemente sobre toda la superficie. En base a esto se utilizó una metodología similar a la sulfuración para llevar a cabo la selenización.

En la **Figura 56** se muestran las micrografías de la muestra NCMOS-7 a diferentes magnificaciones y diferentes zonas, en donde se observa el crecimiento de diferentes morfologías en las que predominan alambres (a) y láminas (b). Además, los alambres se encuentran formados por alambres entrelazados (c).

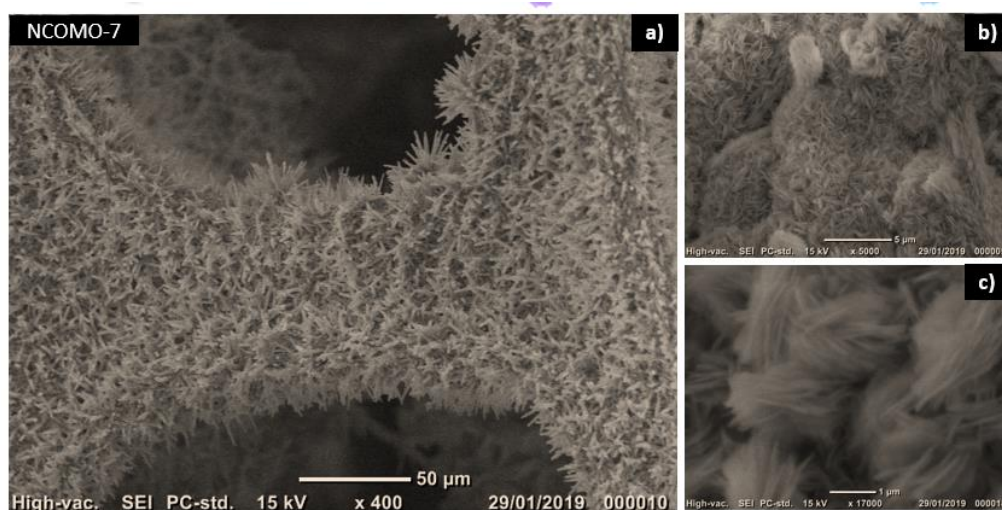


Fig.56 Micrografías a diferentes magnificaciones de Ni/NiCoMoSe₄ vía doble hidrotermal.

6.4 Conclusiones

La disminución de la temperatura en la síntesis vía hidrotermal disminuye el espesor de los alambres del complejo de cobalto.

El proceso de selenización del complejo de cobalto afecta la morfología ocurriendo un cambio de estructuras alámbricas a esferas huecas.

La saturación de la esponja de Ni impide que el complejo de cobalto crezca entre las láminas del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, y en su lugar las láminas funcionan como plantilla para formar listones.

Hay una mayor adhesión del NiMoS_4 sobre la esponja de níquel que del NiMoO_4 .

El proceso de selenización del complejo de cobalto con Na_2MoO_4 no influye en la morfología.

Capítulo 7: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones generales

En la selenización mediante tratamiento térmico se ve favorecida la fase ortorrómbica del Ni_3Se_2 , propiciando la formación de alambres. En cambio, mediante la selenización vía hidrotermal se favorece la formación de las fases hexagonal y cúbica, mientras que por electrodeposición no se obtiene ninguna fase cristalina del seleniuro de Ni.

Para HER no se observa ningún efecto al agregar $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en los diferentes métodos de síntesis del compuesto. Mientras que para OER se observa una disminución del potencial en las muestras que si lo tienen.

La compuesto $\text{NiSe}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ fue el que presentó mejores propiedades para su aplicación como catalizador de la reacción OER.

Los compósitos con la fase cubica del seleniuro (NiSe_2) de ni presentaron los mejores resultados como electrocatalizadores bifuncionales.

Recomendaciones

Es necesario realizar más replicas para los análisis impedancia electroquímica con el fin de poder realizar un mejor ajuste para los espectros Nyquist.

Aunque se realizaron muchas pruebas para optimizar las curvas de polarización, se debería probar con un sistema de 3 electrodos más controlado con flujo de gas inerte constante y con mejor orientación en la disposición de los electrodos.

Sería interesante cambiar el enfoque de síntesis y realizar una electrodeposición de una capa del Ni(OH)_2 lo suficientemente delgada para que no interfiera con la conductividad y ayude en el proceso de disociación del agua.

REFERENCIAS

- [1] Comisión Nacional de Hidrocarburos. Recuperado de: <https://portal.cnih.cnh.gob.mx/dashboard-reservas.php>
- [2] Secretaría de Energía. Programa de desarrollo del sistema eléctrico nacional 2019-2033. (2019).
- [3] M. I. Jamesh. Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media. *Journal of Power Sources*, vol. 333, (2016) 213-236.
- [4] S. Trasatti. Electrocatalysis of hydrogen evolution: progress in cathode activation. *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 2, (1992) 1.
- [5] Xing, Z., Wang, D., Li, Q., Asiri, A. M., & Sun, X. (2016). Self-standing Ni-WN heterostructure nanowires array: A highly efficient catalytic cathode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 210, 729-733.
- [6] Yang, Y., Lun, Z., Xia, G., Zheng, F., He, M., & Chen, Q. (2015). Non-precious alloy encapsulated in nitrogen-doped graphene layers derived from MOFs as an active and durable hydrogen evolution reaction catalyst. *Energy & Environmental Science*, 8(12), 3563-3571.

- [7] Gao, M. Y., Yang, C., Zhang, Q. B., Yu, Y. W., Hua, Y. X., Li, Y., & Dong, P. (2016). Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*, 215, 609-616.
- [8] Lu, T. H., Chen, C. J., Basu, M., Ma, C. G., & Liu, R. S. (2015). The CoTe₂ nanostructure: an efficient and robust catalyst for hydrogen evolution. *Chemical Communications*, 51(95), 17012-17015.
- [9] J. Li, Y. Wang, T. Zhou, H. Zhang, X. Sun, J. Tang, I. Zhang, A.M. Al-Enizi, Z. Yang, G. Zheng. Nanoparticle superlattices as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, (2015) 14305.
- [10] H. Wang, H.W. Lee, Y. deng, Z. Lu, P.C. Hsu, Y. Liu, D. Lin, Y. Cui. Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium- induced conversion for overall water splitting. *Nat. Commun.*, vol. 6, (2015) 7261.
- [11] Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q., & Wang, Y. (2011). Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(21), 10694-10701.
- [12] Kim, Y. I., Atherton, S. J., Brigham, E. S., & Mallouk, T. E. (1993). Sensitized layered metal oxide semiconductor particles for photochemical hydrogen evolution from nonsacrificial electron donors. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(45), 11802-11810.
- [13] Jin, H., Wang, J., Su, D., Wei, Z., Pang, Z., & Wang, Y. (2015). In situ cobalt–cobalt oxide/N-doped carbon hybrids as superior bifunctional

electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 137(7), 2688-2694.

[14] Sadhanala, H. K., Harika, V. K., Penki, T. R., Aurbach, D., & Gedanken, A. (2019). Ultrafine Ruthenium Oxide Nanoparticles Supported on Molybdenum Oxide Nanosheets as Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution in Acidic Medium. *ChemCatChem*, 11(5), 1495-1502.

[15] B. Cao, G. M. Veith, J. C. Neuefeind, R. R. Adzic, P. G. Khalifah. Mixed Close-Packed Cobalt Molybdenum Nitrides as Non-Noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, (2013) 19186.

[16] K. Xu, P. Chen, X. Li, Y. Tong, H. Ding, X. Wu, W. Chu, Z. Peng, C. Wu, Y. Xie. Metallic Nickel Nitride Nanosheets Realizing Enhanced Electrochemical Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, (2015) 4119.

[17] Chen, W. F., Sasaki, K., Ma, C., Frenkel, A. I., Marinkovic, N., Muckerman, J. T., ... & Adzic, R. R. (2012). Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel–molybdenum nitride nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(25), 6131-6135.

[18] Zhang, Y., Ouyang, B., Xu, J., Chen, S., Rawat, R. S., & Fan, H. J. (2016). 3D Porous Hierarchical Nickel–Molybdenum Nitrides Synthesized by RF Plasma as Highly Active and Stable Hydrogen-Evolution-Reaction Electrocatalysts. *Advanced Energy Materials*, 6(11), 1600221.

[19] Cao, B., & Khalifah, P. G. (2016). U.S. Patent Application No. 14/906,656.

- [20] Zhang, Y., Ouyang, B., Xu, J., Chen, S., Rawat, R. S., & Fan, H. J. (2016). 3D Porous Hierarchical Nickel–Molybdenum Nitrides Synthesized by RF Plasma as Highly Active and Stable Hydrogen-Evolution-Reaction Electrocatalysts. *Advanced Energy Materials*, 6(11), 1600221.
- [21] W. Cui, N. Cheng, Q. Liu, C. Ge, A. M. Asiri, X. Sun. Mo₂C Nanoparticles Decorated Graphitic Carbon Sheets: Biopolymer-Derived Solid-State Synthesis and Application as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Generation. *ACS Catal.*, vol. 4, (2014) 2658.
- [22] Y. Xu, X. Xiao, Z. Ye, S. Zhao, R. Shen, C. He, J. Zhang, Y. Li, X. Chen. Cage-Confinement Pyrolysis Route to Ultrasmall Tungsten Carbide Nanoparticles for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, 15, (2017) 5285-5288.
- [23] Li, J. S., Wang, Y., Liu, C. H., Li, S. L., Wang, Y. G., Dong, L. Z., ... & Lan, Y. Q. (2016). Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution. *Nature communications*, 7, 11204.
- [24] Xu, X., Nosheen, F., & Wang, X. (2016). Ni-decorated molybdenum carbide hollow structure derived from carbon-coated metal–organic framework for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Chemistry of Materials*, 28(17), 6313-6320.
- [25] Lin, H., Liu, N., Shi, Z., Guo, Y., Tang, Y., & Gao, Q. (2016). Cobalt-Doping in Molybdenum-Carbide Nanowires Toward Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Functional Materials*, 26(31), 5590-5598.

- [26] Xu, Y. T., Xiao, X., Ye, Z. M., Zhao, S., Shen, R., He, C. T., ... & Chen, X. M. (2017). Cage-confinement pyrolysis route to ultrasmall tungsten carbide nanoparticles for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 139(15), 5285-5288.
- [27] E.J. Popczun, J.R. McKone, C.G. Read, A.J. Biacchi, A.M. Wilttrout, N.S. Lewis, R.E. Schaak. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, (2013) 9267.
- [28] Y. Liang, Q. Liu, A. M. Asiri, X. Sun, Y. Luo. Self-Supported FeP Nanorod Arrays: A Cost-Effective 3D Hydrogen Evolution Cathode with High Catalytic Activity. *ACS Catal.*, vol. 4, (2014) 4065.
- [29] Yan, H., Tian, C., Wang, L., Wu, A., Meng, M., Zhao, L., & Fu, H. (2015). Phosphorus-Modified Tungsten Nitride/Reduced Graphene Oxide as a High-Performance, Non-Noble-Metal Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(21), 6325-6329.
- [30] He, P., Yu, X. Y., & Lou, X. W. (2017). Carbon-Incorporated Nickel–Cobalt Mixed Metal Phosphide Nanoboxes with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(14), 3897-3900.
- [31] Xiao, P., Chen, W., & Wang, X. (2015). A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials*, 5(24), 1500985.

- [32] Hao, J., Yang, W., Zhang, Z., & Tang, J. (2015). Metal–organic frameworks derived $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ nanocubes for electrochemical hydrogen evolution. *Nanoscale*, 7(25), 11055-11062.
- [33] Zhang, Z., Hao, J., Yang, W., & Tang, J. (2015). Defect-Rich CoP/Nitrogen-Doped Carbon Composites Derived from a Metal–Organic Framework: High-Performance Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *ChemCatChem*, 7(13), 1920-1925.
- [34] Y. Liu, H. Cheng, M. Lyu, S. Fan, Q. Liu, W. Zhang, Y. Zhi, C. Wang, C. Xiao, S. Wei, B. Ye, Y. Xie. Low Overpotential in Vacancy-Rich Ultrathin CoSe_2 Nanosheets for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, (2014) 15670.
- [35] L. Lin, N. Miao, Y. Wen, S. Zhang, P. Ghosez, Z. Sun, D.A. Allwood. Sulfur-Depleted Monolayered Molybdenum Disulfide Nanocrystals for Superelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Nano*, vol. 10, 9, (2016) 8929–8937.
- [36] Iwashina, K., Iwase, A., Ng, Y. H., Amal, R., & Kudo, A. (2015). Z-schematic water splitting into H_2 and O_2 using metal sulfide as a hydrogen-evolving photocatalyst and reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator. *Journal of the American Chemical Society*, 137(2), 604-607.
- [37] Wang, H., Tsai, C., Kong, D., Chan, K., Abild-Pedersen, F., Nørskov, J. K., & Cui, Y. (2015). Transition-metal doped edge sites in vertically aligned MoS_2 catalysts for enhanced hydrogen evolution. *Nano Research*, 8(2), 566-575.
- [38] Noh, H., Yang, Y., Ahn, S., Peters, A. W., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2019). Molybdenum Sulfide within a Metal–Organic Framework for

Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(5), H3154-H3158.

[39] Ali, Y., Nguyen, V. T., Nguyen, N. A., Shin, S., & Choi, H. S. (2019). Transition-metal-based NiCoS/C-dot nanoflower as a stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 8214-8222.

[40] Hung, T. F., Yin, Z. W., Betzler, S. B., Zheng, W., Yang, J., & Zheng, H. (2019). Nickel sulfide nanostructures prepared by laser irradiation for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction and supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 367, 115-122.

[41] Gupta, A., Ankireddy, K., Kumar, B., Alruqi, A., Jasinski, J., Gupta, G., & Druffel, T. (2019). Intense pulsed light, a promising technique to develop molybdenum sulfide catalysts for hydrogen evolution. *Nanotechnology*, 30(17), 175401.

[42] Yang, Y., Zhang, W., Xiao, Y., Shi, Z., Cao, X., Tang, Y., & Gao, Q. (2019). CoNiSe₂ heteronanorods decorated with layered-double-hydroxides for efficient hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 132-139.

[43] Ding, J., Ji, S., Wang, H., Linkov, V., & Wang, R. (2019). Mesoporous cobalt selenide/nitrogen-doped carbon hybrid as bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. *Journal of Power Sources*, 423, 1-8.

- [44] Qian, J., Wang, T., Xia, B., Xi, P., & Gao, D. (2019). Zn-doped MoSe₂ nanosheets as high-performance electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in acid media. *Electrochimica Acta*, 296, 701-708.
- [45] Niu, Y., Qian, X., Xu, C., Liu, H., Wu, W., & Hou, L. (2019). Cu-Ni-CoSe_x quaternary porous nanocubes as enhanced Pt-free electrocatalysts for highly efficient dye-sensitized solar cells and hydrogen evolution in alkaline medium. *Chemical Engineering Journal*, 357, 11-20.
- [46] Jing, F., Lv, Q., Wang, Q., Chi, K., Xu, Z., Wang, X., & Wang, S. (2019). Self-supported 3D porous N-Doped nickel selenide electrode for hydrogen evolution reaction over a wide range of pH. *Electrochimica Acta*.
- [47] Cai, C., Mi, Y., Han, S., Wang, Q., Liu, W., Wu, X., ... & Zu, X. (2019). Engineering ordered dendrite-like nickel selenide as electrocatalyst. *Electrochimica Acta*, 295, 92-98.
- [48] Song, D., Wang, H., Wang, X., Yu, B., & Chen, Y. (2017). NiSe₂ nanoparticles embedded in carbon nanowires as highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 254, 230-237.
- [49] Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A., & Lewis, N. S. (2010). Solar water splitting cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6446-6473.
- [50] Gong, M., & Dai, H. (2015). A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Research*, 8(1), 23-39.

- [51] Fabbri, E., Haberer, A., Walter, K., Kötter, R., & Schmidt, T. J. (2014). Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catalysis Science & Technology*, 4(11), 3800-3821.
- [52] Cao, Z., Jiang, Z., Li, Y., Huang, C., & Li, Y. F. (2019). Metal Organic Gel Derived Multi Metal Oxide as Effective Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem*.
- [53] Lyu, F., Bai, Y., Wang, Q., Wang, L., Zhang, X., & Yin, Y. (2019). Coordination-assisted synthesis of iron-incorporated cobalt oxide nanoplates for enhanced oxygen evolution. *Materials today chemistry*, 11, 112-118.
- [54] Li, C., Zhang, B., Li, Y., Hao, S., Cao, X., Yang, G., ... & Huang, Y. (2019). Self-assembled Cu-Ni bimetal oxide 3D in-plane epitaxial structures for highly efficient oxygen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 56-62.
- [55] Zhang, J., Li, F., Chen, W., Wang, C., & Cai, D. (2019). Facile synthesis of hollow Co_3O_4 -embedded carbon/reduced graphene oxides nanocomposites for use as efficient electrocatalysts in oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 300, 123-130.
- [56] Qin, M., Li, S., Zhao, Y., Lao, C. Y., Zhang, Z., Liu, L., ... & Wang, W. (2019). Unprecedented Synthesis of Holey 2D Layered Double Hydroxide Nanomesh for Enhanced Oxygen Evolution. *Advanced Energy Materials*, 9(1), 1803060.

- [57] Lv, L., Yang, Z., Chen, K., Wang, C., & Xiong, Y. (2019). 2D Layered Double Hydroxides for Oxygen Evolution Reaction: From Fundamental Design to Application. *Advanced Energy Materials*, 1803358.
- [58] Sun, Z., Wang, Y., Lin, L., Yuan, M., Jiang, H., Long, R., ... & Yang, X. (2019). Engineering borate modified NiFe layer double hydroxide nanoarrays as “hydroxyl ions hungry” electrocatalysts for enhanced oxygen evolution. *Chemical Communications*, 55(9), 1334-1337.
- [59] J. Masud, S. Umapathi, N. Ashokaanb, M. Nath. Iron phosphide nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the OER in alkaline solution. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, 11, (2016) 9750-9754.
- [60] Hu, X., Zhang, S., Sun, J., Yu, L., Qian, X., Hu, R., ... & Zhu, J. (2019). 2D Fe-containing cobalt phosphide/cobalt oxide lateral heterostructure with enhanced activity for oxygen evolution reaction. *Nano energy*, 56, 109-117.
- [61] Shanmugam, S., Sivanantham, A., Matsunaga, M., Simon, U., & Osaka, T. (2019). Metal phosphide nanoparticles embedded in carbon as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 297, 749-754.
- [62] Chen, S., Dai, J., Ren, F., Xu, H., & Du, Y. (2019). 3D hollow nanoflowers assembled by ultrathin molybdenum-nickel phosphide nanosheets as robust electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Journal of colloid and interface science*, 536, 71-79.
- [63] Yang, S., Xie, M., Chen, L., Wei, W., Lv, X., Xu, Y., ... & Xie, J. (2019). Cobalt phosphide nanoparticles embedded in 3D N-doped porous carbon for

efficient hydrogen and oxygen evolution reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(10), 4543-4552.

[64] Li, L., Huang, W., Lei, J., Shang, B., Li, N., & Pan, F. (2019). Holey nanospheres of amorphous bimetallic phosphide electrodeposited on 3D porous Ni foam for efficient oxygen evolution. *Applied Surface Science*, 479, 540-547.

[65] Masa, J., Andronesco, C., Antoni, H., Sinev, I., Seisel, S., Elumeeva, K., ... & Muhler, M. (2019). Role of Boron and Phosphorus in Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution by Nickel Borides and Nickel Phosphides. *ChemElectroChem*, 6(1), 235-240.

[66] Li, J., Chen, H., Liu, Y., Gao, R., & Zou, X. (2019). In situ structural evolution of a nickel boride catalyst: synergistic geometric and electronic optimization for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(10), 5288-5294.

[67] Wang, L., Li, J., Zhao, X., Hao, W., Ma, X., Li, S., & Guo, Y. (2019). Surface-Activated Amorphous Iron Borides (Fe_xB) as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials Interfaces*, 1801690.

[68] Wang, S., He, P., Xie, Z., Jia, L., He, M., Zhang, X., ... & Li, C. (2019). Tunable nanocotton-like amorphous ternary Ni-Co-B: A highly efficient catalyst for enhanced oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 296, 644-652.

[69] Tan, T., Han, P., Cong, H., Cheng, G., & Luo, W. (2019). An amorphous cobalt borate nanosheets coated cobalt boride hybrid for highly efficient alkaline water oxidation reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.

- [70] Sun, J., Zhang, W., Wang, S., Ren, Y., Liu, Q., Sun, Y., ... & Zhang, X. (2019). Ni-Co-B nanosheets coupled with reduced graphene oxide towards enhanced electrochemical oxygen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, 776, 511-518.
- [71] Wang, S., He, P., Jia, L., He, M., Zhang, T., Dong, F., ... & Gao, J. (2019). Nanocoral-like composite of nickel selenide nanoparticles anchored on two-dimensional multi-layered graphitic carbon nitride: A highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 463-469.
- [72] Ding, J., Ji, S., Wang, H., Linkov, V., & Wang, R. (2019). Mesoporous cobalt selenide/nitrogen-doped carbon hybrid as bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. *Journal of Power Sources*, 423, 1-8.
- [73] Fu, H., Chen, Y., Ren, C., Jiang, H., & Tian, G. (2019). Nickel–Cobalt Diselenide Nanosheets Supported on Copper Nanowire Arrays for Synergistic Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Advanced Materials Interfaces*, 1802052.
- [74] Zhang, J., Jiang, B., Zhang, J., Li, R., Zhang, N., Liu, R., ... & Zhang, R. (2019). Facile synthesis of NiSe₂ particles with highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Materials Letters*, 235, 53-56.
- [75] Wang, X., Zhou, Y., Liu, M., Chen, C., & Zhang, J. (2019). Colloidal synthesis of high-performance FeSe/CoSe nanocomposites for electrochemical oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 297, 197-205.

- [76] Yang, Y., Zhang, W., Xiao, Y., Shi, Z., Cao, X., Tang, Y., & Gao, Q. (2019). CoNiSe₂ heteronanorods decorated with layered-double-hydroxides for efficient hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 132-139.
- [77] Cai, C., Mi, Y., Han, S., Wang, Q., Liu, W., Wu, X., ... & Zu, X. (2019). Engineering ordered dendrite-like nickel selenide as electrocatalyst. *Electrochimica Acta*, 295, 92-98.
- [78] Lewis, N. S., & Nocera, D. G. (2006). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43), 15729-15735.
- [79] Busacca, C., Zignani, S. C., Di Blasi, A., Di Blasi, O., Faro, M. L., Antonucci, V., & Aricò, A. S. (2019). Electrospun NiMn₂O₄ and NiCo₂O₄ spinel oxides supported on carbon nanofibers as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in an anion exchange membrane-based electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [80] Zhang, T., Li, Z., Wang, L., Zhang, Z., & Wang, S. (2019). Spinel CoFe₂O₄ supported by three-dimensional graphene as high-performance bi-functional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1610-1619.
- [81] Duan, Y., Sun, S., Sun, Y., Xi, S., Chi, X., Zhang, Q., ... & Gu, L. (2019). Mastering Surface Reconstruction of Metastable Spinel Oxides for Better Water Oxidation. *Advanced Materials*, 31(12), 1807898.

- [82] Xiao, J., Zhang, L., Peng, J., Xue, H., Yuan, H., Chen, L., & Xiong, C. (2019). Fabrication and characterization of spinel $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ nanoparticles as bi-functional catalysts for oxygen reduction and evolution reaction. *International Journal of Modern Physics B*, 33(01n03), 1940060.
- [83] Silva, V. D., Ferreira, L. S., Simões, T. A., Medeiros, E. S., & Macedo, D. A. (2019). 1D hollow MFe_2O_4 (M= Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. *Journal of colloid and interface science*, 540, 59-65.
- [84] Hall, D. E. (1983). $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Impregnated Anodes for Alkaline Water Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(2), 317-321.
- [85] Hayden, B. E., Giagloglou, K., Bradley, K., Jungius, H., & Vian, C. (2019). Reversible Perovskite Electrocatalysts for Oxygen Reduction/Oxygen Evolution. *Chemical Science*.
- [86] Kim, B. J., Fabbri, E., Abbott, D. F., Cheng, X., Clark, A. H., Nachttegaal, M., ... & Schmidt, T. J. (2019). Functional Role of Fe-doping in Co-based Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*.
- [87] Liang, X., Shi, L., Liu, Y., Chen, H., Si, R., Yan, W., ... & Zou, X. (2019). Activating Inert, Nonprecious Perovskites with Iridium Dopants for Efficient Oxygen Evolution Reaction under Acidic Conditions. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*.

- [88] Wang, H., Wang, J., Pi, Y., Shao, Q., Tan, Y., & Huang, X. (2019). Double Perovskite $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ Nanorods Enable Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(8), 2316-2320.
- [89] Zhang, Z., Zhou, D., Wu, X., Bao, X., Liao, J., & Wen, M. (2019). Synthesis of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_3$ and its electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7222-7227.
- [90] Kim, B. J., Fabbri, E., Castelli, I. E., Borlaf, M., Graule, T., Nachtegaal, M., & Schmidt, T. J. (2019). Fe-Doping in Double Perovskite $\text{PrBaCo}_2(1-x)\text{Fe}_{2x}\text{O}_{6-\delta}$: Insights into Structural and Electronic Effects to Enhance Oxygen Evolution Catalyst Stability. *Catalysts*, 9(3), 263.
- [91] Wang, P., Song, F., Amal, R., Ng, Y. H., & Hu, X. (2016). Efficient water splitting catalyzed by cobalt phosphide-based nanoneedle arrays supported on carbon cloth. *ChemSusChem*, 9(5), 472-477.
- [92] Xie, J., Zhang, H., Li, S., Wang, R., Sun, X., Zhou, M., ... & Xie, Y. (2013). Defect-rich MoS_2 ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Advanced materials*, 25(40), 5807-5813.
- [93] Liu, T., Asiri, A. M., & Sun, X. (2016). Electrodeposited Co-doped NiSe_2 nanoparticles film: a good electrocatalyst for efficient water splitting. *Nanoscale*, 8(7), 3911-3915.
- [94] Song, D., Wang, H., Wang, X., Yu, B., & Chen, Y. (2017). NiSe_2 nanoparticles embedded in carbon nanowires as highly efficient and stable

electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 254, 230-237.

[95] Swesi, A. T., Masud, J., Liyanage, W. P., Umapathi, S., Bohannan, E. W., Medvedeva, J. E., & Nath, M. (2017). Textured NiSe₂ Film: Bifunctional Electrocatalyst for Full Water Splitting at Remarkably Low Overpotential with High Energy Efficiency.

[96] Wang, B., Wang, X., Zheng, B., Yu, B., Qi, F., Zhang, W., ... & Chen, Y. (2017). NiSe₂ nanoparticles embedded in CNT networks: scalable synthesis and superior electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications*, 83, 51-55.

[97] Zhou, H., Yu, F., Huang, Y., Sun, J., Zhu, Z., Nielsen, R. J., ... & Ren, Z. (2016). Efficient hydrogen evolution by ternary molybdenum sulfoselenide particles on self-standing porous nickel diselenide foam. *Nature communications*, 7, 12765.

[98] Zhou, H., Wang, Y., He, R., Yu, F., Sun, J., Wang, F., ... & Chen, S. (2016). One-step synthesis of self-supported porous NiSe₂/Ni hybrid foam: an efficient 3D electrode for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 20, 29-36.

[99] Liu, C., Chen, Q., Hao, Q., Zheng, X., Li, S., Jia, D., ... & Zhang, J. (2019). Ni (OH)₂/NiSe₂ hybrid nanosheet arrays for enhanced alkaline hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*.

[100] Zhang, Z., Liu, Y., Ren, L., Zhang, H., Huang, Z., Qi, X., ... & Zhong, J. (2016). Three-dimensional-networked Ni-Co-Se nanosheet/nanowire arrays on

carbon cloth: a flexible electrode for efficient hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*, 200, 142-151.

[101] Pu, Z., Luo, Y., Asiri, A. M., & Sun, X. (2016). Efficient electrochemical water splitting catalyzed by electrodeposited nickel diselenide nanoparticles-based film. *ACS applied materials & interfaces*, 8(7), 4718-4723.

[102] Kwak, I. H., Im, H. S., Jang, D. M., Kim, Y. W., Park, K., Lim, Y. R., ... & Park, J. (2016). CoSe₂ and NiSe₂ nanocrystals as superior bifunctional catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *ACS applied materials & interfaces*, 8(8), 5327-5334.

[103] Gu, Y., Fan, L. Q., Huang, J. L., Geng, C. L., Lin, J. M., Huang, M. L., ... & Wu, J. H. (2018). Hydrothermal Synthesis of Co-Doped NiSe₂ Nanowire for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Materials*, 11(8), 1468.

[104] Zhang, J., Wang, Y., Zhang, C., Gao, H., Lv, L., Han, L., & Zhang, Z. (2017). Self-supported porous NiSe₂ nanowrinkles as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 2231-2239.

[105] Li, X., Yan, K. L., Rao, Y., Dong, B., Shang, X., Han, G. Q., ... & Liu, C. G. (2016). Electrochemically activated NiSe-Ni_xS_y hybrid nanorods as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 220, 536-544.

[106] Tang, C., Cheng, N., Pu, Z., Xing, W., & Sun, X. (2015). NiSe nanowire film supported on nickel foam: an efficient and stable 3D bifunctional electrode

for full water splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(32), 9351-9355.

[107] M. Zeng, H. Wang, C. Zhao, et al. 3D graphene foam-supported cobalt phosphate and borate electrocatalysts for high-efficiency water oxidation. *Sci Bull*, 60 (2015), pp. 1426-1433

[108] Jia, Q., Liu, E., Jiao, L., Li, J., & Mukerjee, S. (2018). Current understandings of the sluggish kinetics of the hydrogen evolution and oxidation reactions in base. *Current Opinion in Electrochemistry*.

[109] Murthy, A. P., Madhavan, J., & Murugan, K. (2018). Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media. *Journal of Power Sources*, 398, 9-26.

[110] Farid, S., Ren, S., & Hao, C. (2018). MOF-derived metal/carbon materials as oxygen evolution reaction catalysts. *Inorganic Chemistry Communications*, 94, 57-74.

[111] Rossmeisl, J., Qu, Z. W., Zhu, H., Kroes, G. J., & Nørskov, J. K. (2007). Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 607(1-2), 83-89.

[112] Man, I. C., Su, H. Y., Calle-Vallejo, F., Hansen, H. A., Martínez, J. I., Inoglu, N. G., ... & Rossmeisl, J. (2011). Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, 3(7), 1159-1165.

[113] Peng, L., Shah, S. S. A., & Wei, Z. (2018). Recent developments in metal phosphide and sulfide electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(10), 1575-1593.

- [114] Suchanek, W. L., Lencka, M. M., & Riman, R. E. (2004). Hydrothermal synthesis of ceramic materials. In *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures* (pp. 717-744). Academic Press.
- [115] Li, D., Lin, C., Batchelor-McAuley, C., Chen, L., & Compton, R. G. (2018). Tafel analysis in practice. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 826, 117-124.
- [116] N. Mahmood, Y. Yao, J.-W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: mechanisms, challenges, and prospective solutions, *Adv. Sci.* 5 (2018) 1700464.
- [117] Lefrou, C., Fabry, P., & Poignet, J. C. (2012). *Electrochemistry: the basics, with examples*. Springer Science & Business Media.
- [118] Xu, R., Wu, R., Shi, Y., Zhang, J., & Zhang, B. (2016). Ni₃Se₂ nanoforest/Ni foam as a hydrophilic, metallic, and self-supported bifunctional electrocatalyst for both H₂ and O₂ generations. *Nano Energy*, 24, 103-110.
- [119] Tesfaye, F., & Taskinen, P. (2012). Phase equilibria and thermochemistry of selected sulfide systems in the pyrometallurgy of Ni and Cu.
- [120] Deng, J., Nellist, M. R., Stevens, M. B., Dette, C., Wang, Y., & Boettcher, S. W. (2017). Morphology dynamics of single-layered Ni(OH)₂/NiOOH nanosheets and subsequent Fe incorporation studied by in situ electrochemical atomic force microscopy. *Nano letters*, 17(11), 6922-6926.

- [121] Gao, Z., Qi, J., Chen, M., Zhang, W., & Cao, R. (2017). An electrodeposited NiSe for electrocatalytic hydrogen and oxygen evolution reactions in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 224, 412-418.
- [122] George, G., & Anandhan, S., (2014) Synthesis and characterization of nickel oxide nanofiber webs with alcohol sensing characteristics. *RSC Adv.*, 4(107), 62009-62020.
- [123] Mironova-Ulmane, N., Kuzmin, A., Steins, I., Grabis, J., Sildos, I., & Pärs, M., (2007) Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. *J. Phys. Conf. Ser.*, 93(1), IOP Publishing, 012039.
- [124] Kukunuri S., Krishnan M. R., & Sampath, S., (2015) The effect of structural dimensionality on the electrocatalytic properties of the nickel selenide phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(36), 23448-23459.
- [125] Wang, F., Li, Y., Shifa, T. A., Liu, K., Wang, F., Wang, Z., ... & He, J., (2016) Selenium-Enriched Nickel Selenide Nanosheets as a Robust Electrocatalyst for Hydrogen Generation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55(24), 6919-6924.
- [126] Xiong, X., Ding, D., Chen, D., Waller, G., Bu, Y., Wang, Z., Liu, M., (2015) Three-dimensional ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets grown on nickel foam for high-performance super-capacitors, *Nano Energy* 11, 154–161.
- [127] Anantharaj, S., Subhashini, E., Swaathini, K. C., Amarnath, T. S., Chatterjee, S., Karthick, K., & Kundu, S. (2019). Respective influence of stoichiometry and NiOOH formation in hydrogen and oxygen evolution reactions of nickel selenides. *Applied Surface Science*, 487, 1152-1158.

- [128] Anantharaj, S., Kundu, S., & Noda, S. (2020). "The Fe Effect": A Review Unveiling the Critical Roles of Fe in Enhancing OER Activity of Ni and Co Based Catalysts. *Nano Energy*, 105514.
- [129] Chen, T. Y., Vedhanarayanan, B., Lin, S. Y., Shao, L. D., Sofer, Z., Lin, J. Y., & Lin, T. W. (2020). Electrodeposited NiSe on a forest of carbon nanotubes as a free-standing electrode for hybrid supercapacitors and overall water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- [130] Sun, Y. Y., Zhu, Y. X., Wu, L. K., Hou, G. Y., Tang, Y. P., Cao, H. Z., & Zheng, G. Q. (2020). Hierarchical NiSe@ nanocone arrays electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 136519.
- [131] Liu, P. F., Zhang, L., Zheng, L. R., & Yang, H. G. (2018). Surface engineering of nickel selenide for an enhanced intrinsic overall water splitting ability. *Materials Chemistry Frontiers*, 2(9), 1725-1731.
- [132] Wang, H. B., Sun, Y. S., Ma, F., Zhou, L., Li, H. F., Zhang, L., ... & Ma, D. Y. (2020). Se molarity tuned composition and configuration of Ni₃Se₂/NiSe core-shell nanowire heterostructures for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 153056.
- [133] Chen, Y., Ren, Z., Fu, H., Zhang, X., Tian, G., & Fu, H. (2018). NiSe-NiO.₈₅Se heterostructure nanoflake arrays on carbon paper as efficient electrocatalysts for overall water splitting. *Small*, 14(25), 1800763.
- [134] Wang, T., Li, X., Jiang, Y., Zhou, Y., Jia, L., & Wang, C. (2017). Reduced graphene oxide-polyimide/carbon nanotube film decorated with NiSe

nanoparticles for electrocatalytic hydrogen evolution reactions. *Electrochimica Acta*, 243, 291-298.

[135] Zhao, Q., Zhong, D., Liu, L., Li, D., Hao, G., & Li, J. (2017). Facile fabrication of robust 3D Fe–NiSe nanowires supported on nickel foam as a highly efficient, durable oxygen evolution catalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(28), 14639-14645.

[136] Xu, K., Ding, H., Jia, K., Lu, X., Chen, P., Zhou, T., ... & Xie, Y. (2016). Solution-Liquid-Solid Synthesis of Hexagonal Nickel Selenide Nanowire Arrays with a Nonmetal Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(5), 1710-1713.

[137] Wang, T., Gao, D., Xiao, W., Xi, P., Xue, D., & Wang, J. (2018). Transition-metal-doped NiSe₂ nanosheets towards efficient hydrogen evolution reactions. *Nano Research*, 11(11), 6051-6061.

[138] Fan, H., Zhang, M., Zhang, X., & Qian, Y. (2009). Hydrothermal growth of NiSe₂ tubular microcrystals assisted by PVA. *Journal of crystal growth*, 311(20), 4530-4534.

[139] Tian, Y., Ruan, Y., Zhang, J., Yang, Z., Jiang, J., & Wang, C. (2017). Controllable growth of NiSe nanorod arrays via one-pot hydrothermal method for high areal-capacitance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 250, 327-334.

[140] Zhuang, Z., Peng, Q., Zhuang, J., Wang, X., & Li, Y. (2006). Controlled hydrothermal synthesis and structural characterization of a nickel selenide series. *Chemistry–A European Journal*, 12(1), 211-217.

- [141] Zheng, X., Han, X., Liu, H., Chen, J., Fu, D., Wang, J., ... & Hu, W. (2018). Controllable synthesis of Ni_xSe ($0.5 \leq x \leq 1$) nanocrystals for efficient rechargeable zinc–air batteries and water splitting. *ACS applied materials & interfaces*, 10(16), 13675-13684.
- [142] Du, Y., Cheng, G., & Luo, W. (2017). Colloidal synthesis of urchin-like Fe doped NiSe_2 for efficient oxygen evolution. *Nanoscale*, 9(20), 6821-6825.
- [143] Zhai, L., Mak, C. H., Qian, J., Lin, S., & Lau, S. P. (2019). Self-reconstruction mechanism in NiSe_2 nanoparticles/carbon fiber paper bifunctional electrocatalysts for water splitting. *Electrochimica Acta*, 305, 37-46.
- [144] Wang, H., & Gao, L. (2018). Recent developments in electrochemical hydrogen evolution reaction. *Current Opinion in Electrochemistry*, 7, 7-14.

ANEXO 1

Determinación de la temperatura de selenización

Para determinar la temperatura de selenización de la esponja de níquel se procedió a realizar una selenización hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/ min, con un seguimiento mediante análisis térmico en el que se observaron dos eventos. El primer evento endotérmico correspondiente a la fusión del selenio a 220 °C y el segundo exotérmico que es atribuido a la formación del NiSe₂ con un rango de temperatura de 300 a 500 °C. De este rango se seleccionaron 3 temperaturas (450, 500 y 550 °C) para llevar a cabo la selenización. El análisis termogravimétrico no pudo corroborar lo obtenido mediante DTA debido a que la cantidad de muestra utilizada se encontraba cerca al límite de variación del equipo y, por lo tanto, se obtuvo una variación no significativa de la masa. El equipo de análisis térmico utilizado fue un Labsys EVO.

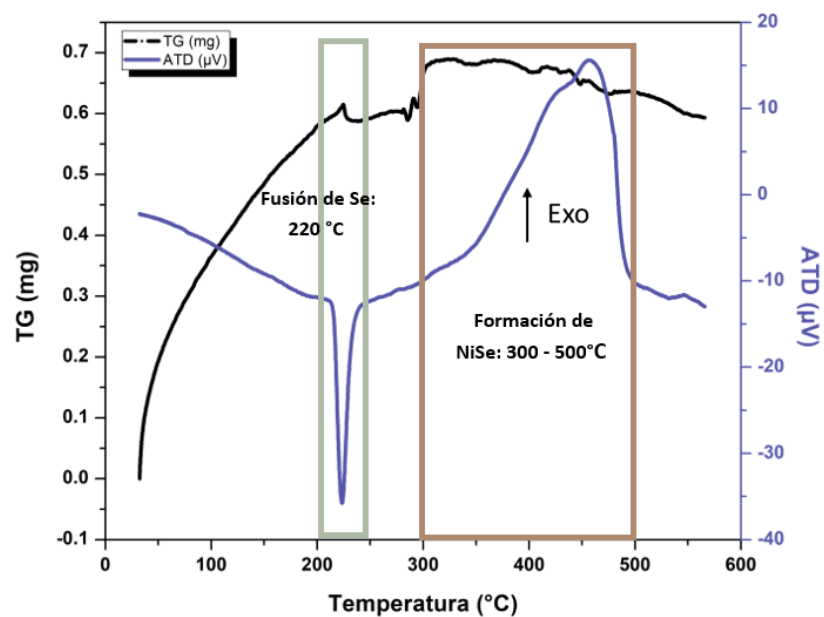


Fig.57 Termograma de la selenización de una esponja de Ni a hasta 600 °C.

ANEXO 2

NiSe/Ni(OH)₂/Ni vía doble hidrotermal 2

1.Introducción

Dentro del marco de la revisión bibliográfica se propuso llevar a cabo la síntesis del compuesto mediante otros métodos de síntesis. Se seleccionaron dos métodos: doble hidrotermal y electrodeposición. En 2017, Liu *et. al.* reportaron la síntesis del compuesto NiSe₂/Ni(OH)₂ soportado sobre tela de carbón para la reacción de evolución de hidrógeno obteniendo un sobrepotencial de 82 mV a una corriente de 10 mA/cm². Ellos realizan la síntesis mediante doble hidrotermal, en donde el primer hidrotermal crecen láminas de Ni(OH)₂ y en el segundo realizan una selenización de las láminas del hidróxido [99]. Este reporte resulta de interés porque se asemeja al compuesto planteado en el proyecto. Además, al realizar la selenización vía hidrotermal no existe el problema de la fragilización de la esponja debida a la migración del níquel.

2.Materiales y métodos

En el primer hidrotermal se utilizó una esponja de 1cm² que fue colocada en un reactor al 80 %v/v, usando como solvente una solución de NiCl₂ 0.1 mM a 180 °C/ 18h para obtener láminas de Ni(OH)₂. Posteriormente, el segundo hidrotermal consistió en una selenización utilizando una solución

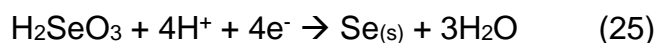
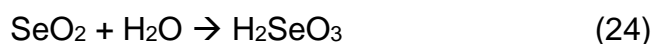
acuosa con 1.25 mmol de SeO_2 y 0.5 mmol de urea a 180 °C/ 8h. También se probó la síntesis empezando por la selenización y un posterior crecimiento de Ni(OH)_2 .

Tabla 15 Condiciones experimentales utilizadas para la síntesis del compósito vía doble hidrotermal.

Nomenclatura	Producto	Condiciones experimentales	
		1 ^{er} Hidrotermal	2 ^o Hidrotermal
HSN-4	$\text{NiSe/Ni(OH)}_2/\text{Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	180 °C/ 8h/ 80 %Vol.
HNS-4	$\text{Ni(OH)}_2/\text{NiSe/Ni}$	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	180 °C/ 8h/ 80 %Vol.

2.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo que se lleva a cabo en esta síntesis empieza con la hidrólisis del SeO_2 para formar H_2SeO_3 , posteriormente se reduce aún más a Se y de ahí a Se^{2-} . Después un Ni^{2+} se enlaza con un Se^{2-} para formar el NiSe. Las reacciones correspondientes son las siguientes [134]:



3. Discusión y resultados

3.1 Microscopía electrónica de barrido

En la **Figura 58** se muestran las micrografías que corresponden a la muestra HSN-4 en la cual se observa un crecimiento adicional de las láminas en el segundo hidrotermal, esto se infiere porque se utilizaron las condiciones de síntesis hidrotermal de la muestra NNC-9 en donde las láminas no ocupaban toda la superficie de la esponja. Además, el selenio fue depositado sobre la superficie de las láminas formando partículas esféricas irregulares.

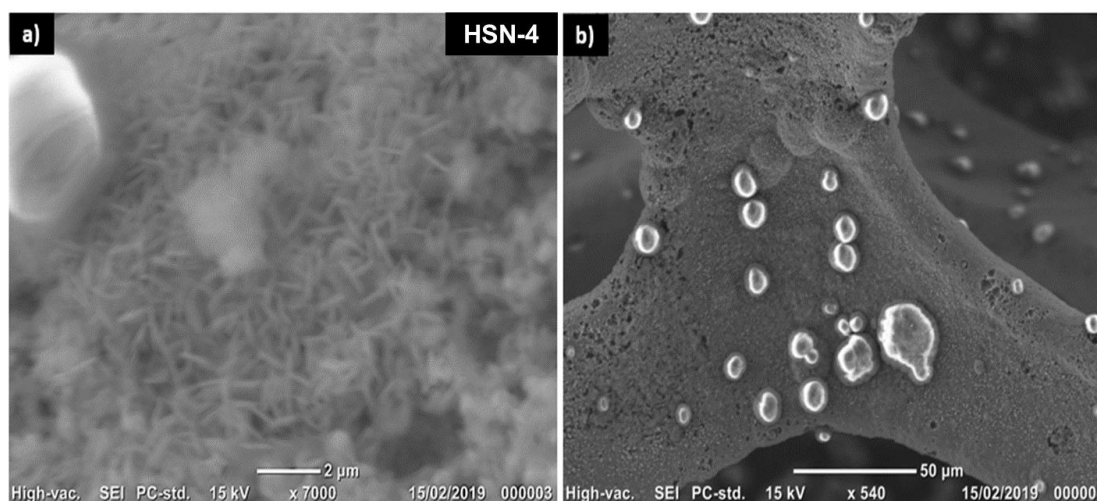


Fig.58 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HNS-4 vía doble hidrotermal.

En la **Figura 59** se muestran las micrografías correspondientes a la muestra HNS-4, en estas se observa que las láminas sufrieron una

deformación y se presentan como hojuelas debido al cambio de ion para formar el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en el segundo hidrotermal. Estas hojuelas se encuentran distribuidas homogéneamente sobre toda la superficie de la esponja.

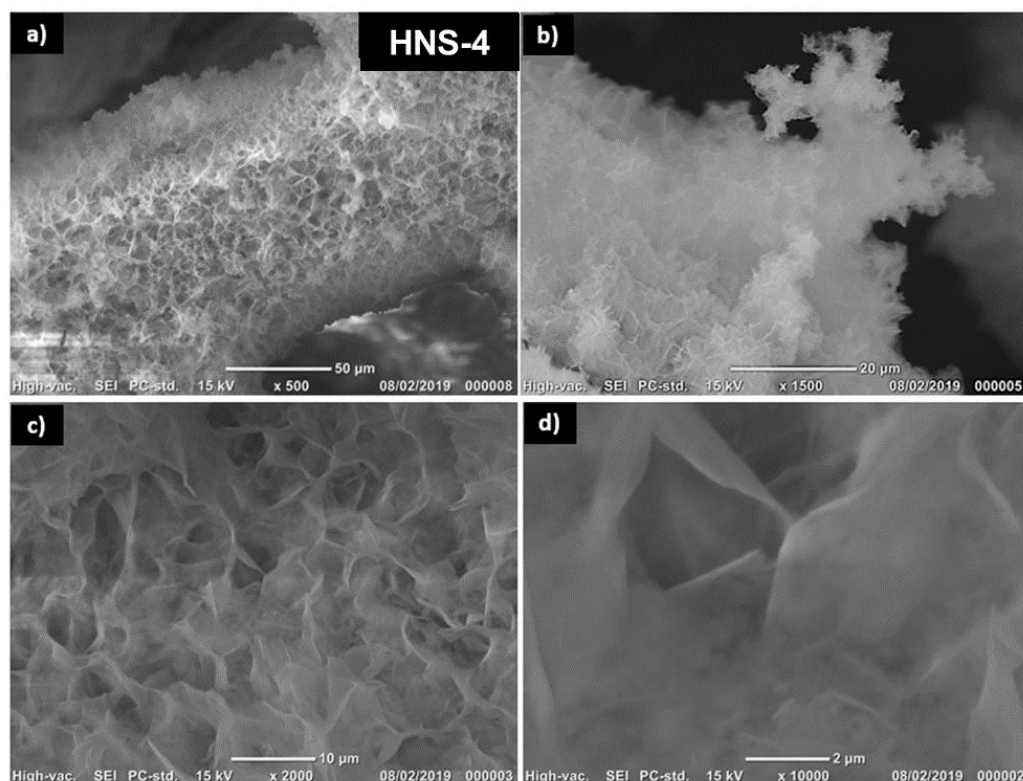


Fig.59 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra HNS-4 vía doble hidrotermal.

3.2 Difracción de rayos X

El difractograma de la muestra HSN-4 presenta las reflexiones correspondientes a un complejo intermediario del selenio ($\text{Ni}_{12}(\text{OH})_6(\text{SeO}_3)_8$) ($\text{OH})_2$ con la ficha ICSD-086-1198 y al níquel metálico (NIST-065-2865),

Figura 60. Esto significa que el depósito amorfo de selenio observado en SEM corresponde a un complejo formado entre las láminas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y el SeO_2 .

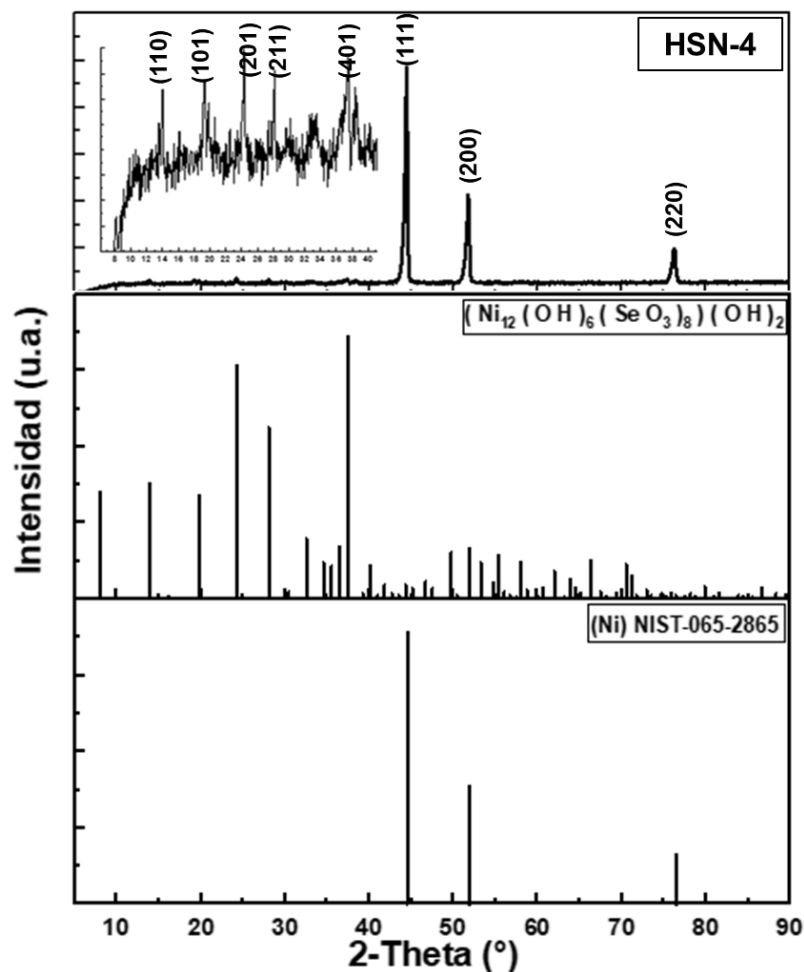


Fig.60 Difractograma de la muestra HSN-4.

El difractograma de la muestra HNS-4 presenta las reflexiones correspondientes a la fase hexagonal del NiSe con la ficha ICDD-002-0892 y al níquel metálico (NIST-065-2865), **Figura 61**. Sin embargo, no se observan reflexiones correspondientes a la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Esto significa que las

hojuelas observadas por SEM sólo corresponden al NiSe y probablemente sufrieron esa transformación de láminas (fase hexagonal del NiSe) a hojuelas por la falta de iones de selenio presentes en la solución del segundo hidrotermal.

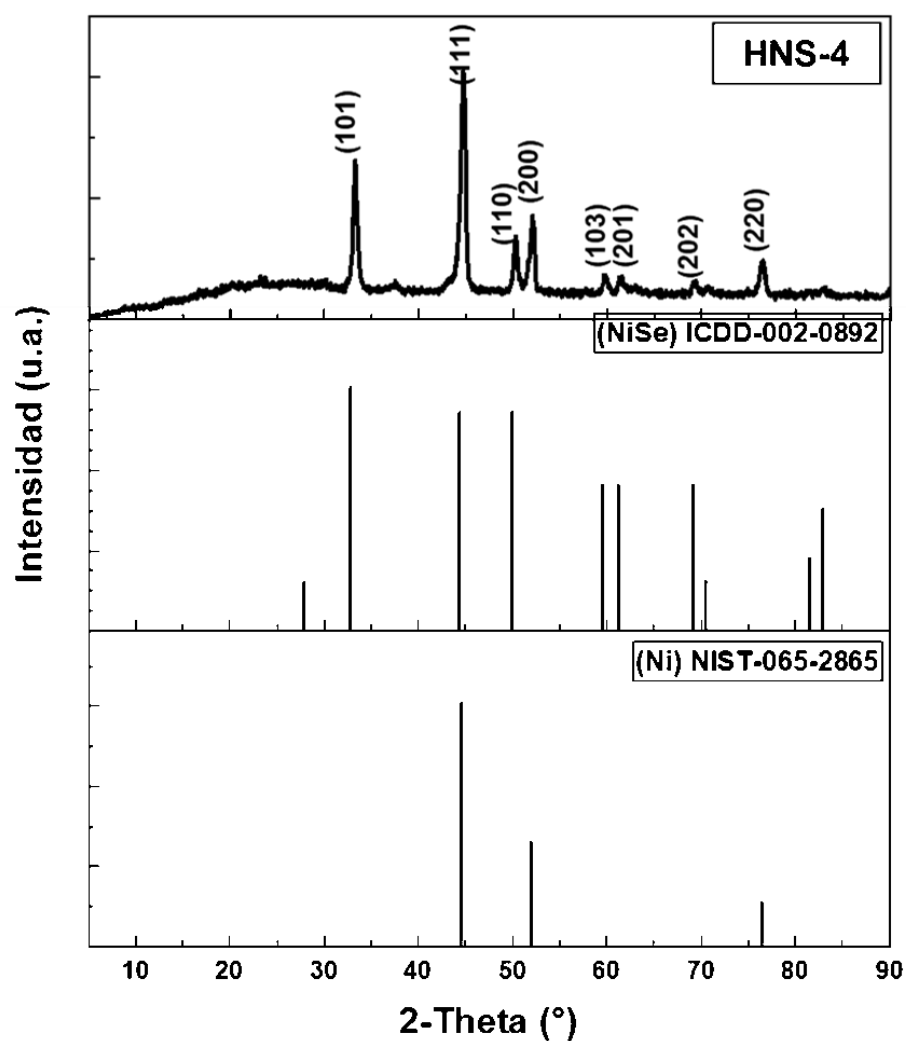


Fig.61 Difractograma de la muestra HNS-4.

ANEXO 3

NiSe/Ni(OH)₂/Ni vía electrodeposición

1. Introducción

En cuanto al método de electrodeposición existen muchos reportes para obtener seleniuro de níquel, debido a que la síntesis se lleva a cabo de manera rápida y no es necesario utilizar condiciones de alta temperatura (en comparación con los métodos antes mencionados). Un ejemplo de este es el que fue llevado a cabo en el año 2017 por Swesi *et. al.*, ellos utilizaron una lámina de oro como electrodo de trabajo y depositaron NiSe₂, lo probaron como electrodo bifuncional y obtuvieron un sobrepotencial de 170 mV a 10 mA/cm² para HER y de 140 mV a 10 mA/cm² para OER en medio alcalino [95]. Actualmente es el reporte con mejores resultados para un electrodo bifuncional en medio alcalino.

2. Materiales y métodos

La síntesis por electrodeposición consiste en aplicar un voltaje al contraelectrodo para depositar una película sobre el electrodo de trabajo. Para esta síntesis se utilizó una esponja de 1 cm² con láminas de Ni(OH)₂ como electrodo de trabajo. Se aplicó un voltaje de -0.8 V durante 20 min., usando

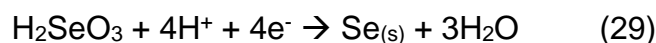
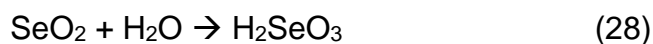
como contraelectrodo un alambre de platino y un electrodo de referencia de Ag^+/AgCl . El electrolito consistió en una solución de 35 mmol SeO_2 , 200 mmol LiCl y 65 mmol $\text{Ni}((\text{CH}_3\text{COO})_2)$ en agua.

Tabla 16 Condiciones experimentales utilizadas para la síntesis del compuesto por electrodeposición.

Condiciones experimentales			
#	Producto	1 ^{er} Hidrotermal	Electrodeposición
1	ES-1	--	-0.8 V vs Ag^+/AgCl t: 20 min.
2	ENS-1	180 °C/ 18h/ 80 %Vol.	-0.8 V vs Ag^+/AgCl t: 20 min.

2.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo que se lleva a cabo en esta síntesis empieza con la hidrólisis del SeO_2 para formar H_2SeO_3 , posteriormente se reduce aún más a Se y de ahí a Se^{2-} . Después un Ni^{2+} se enlaza con un Se^{2-} para formar el NiSe . Las reacciones correspondientes son las siguientes [134]:



3. Resultados y discusión

3.1 Microscopía electrónica de barrido

En la **Figura 62** se muestran las micrografías que corresponden a la muestra ENS-1 en la cual se observa que se depositó una película sobre la superficie de la esponja de Ni. En la **Figura 62a** se observa que es homogénea, pero presenta muchas grietas debido a la cantidad de material depositado. En la **Figura 62b** se observa que está formada por partículas esféricas submicrométricas.

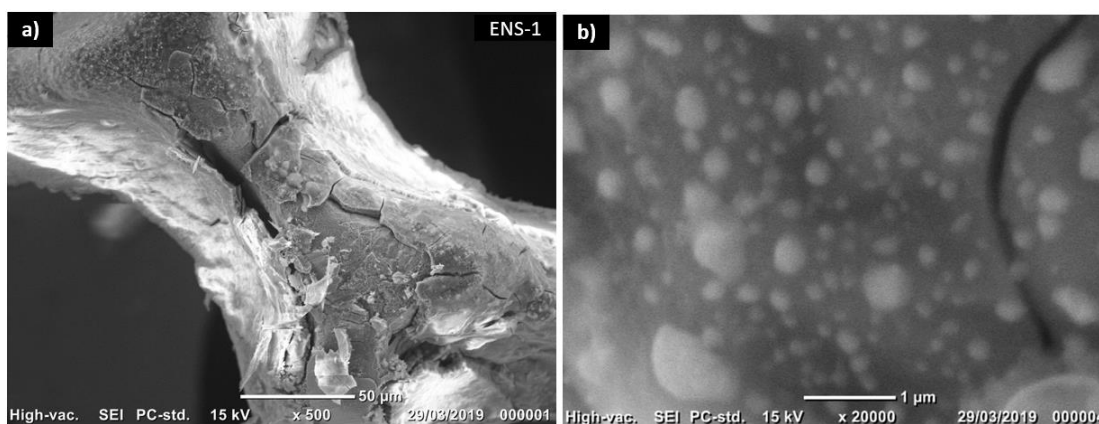


Fig.62 Micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra ENS-1 vía electrodeposición.

En la **Figura 63** se muestran las micrografías que corresponden a la muestra ENNS-2 en la cual se utilizó como electrodo de trabajo una esponja de níquel con Ni(OH)_2 . En la **Figura 63a** se observa una película irregular sobre las láminas. Además, estos depósitos se encuentran localizados en zonas particulares de la esponja (**Figura 63b**) por lo que se encuentran zonas libres de la película (**Figura 63c**). Este comportamiento se asemeja al observado en

la muestra HNS-4, en donde se depositaron partículas irregulares sobre las láminas del y se deben a que las láminas ocupan toda la superficie de la esponja impidiendo la adhesión del seleniuro de Ni.

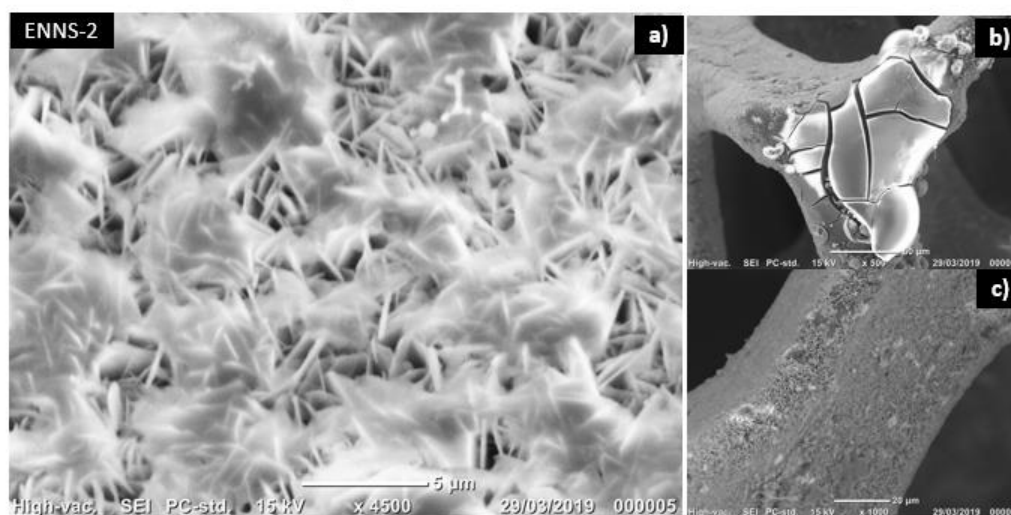


Fig.63 Micrografías a diferentes magnificaciones de ENNS-2 vía electrodeposición.

3.2 Difracción de rayos X

El difractograma de la muestra ENS-1 presenta las reflexiones correspondientes a la fase hexagonal no estequiométrica del NiSe con la ficha ICSD-072-2546 y al níquel metálico (NIST-065-2865), **Figura 64**.

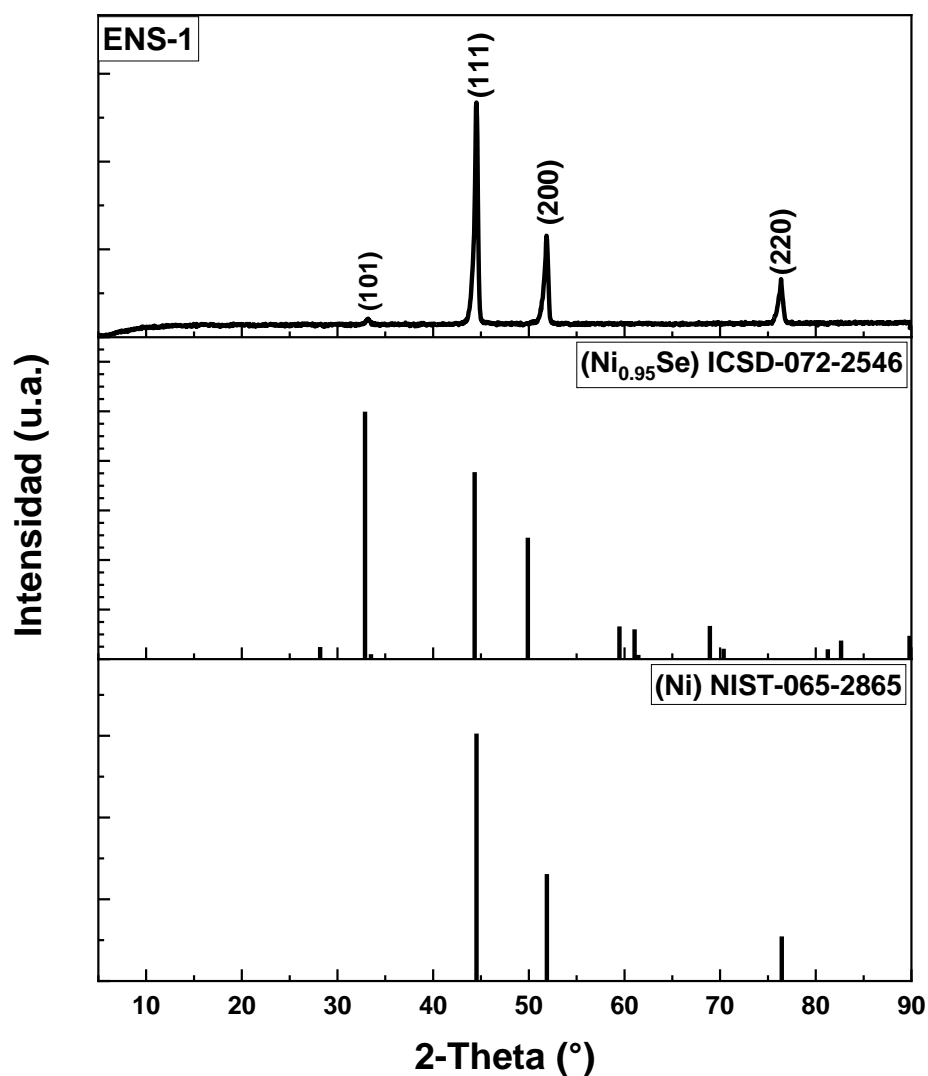


Fig.64 Difractograma de la muestra ENS-1.

La **Figura 65** muestra el difractograma de ENS-2 el cual fue indexado con la ficha ICDD-014-0117 que corresponde a la fase beta del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y la ficha NIST-065-2865 que corresponde al níquel metálico. No se observan reflexiones correspondientes al NiSe por lo que la película irregular depositada debe corresponder al SeO_2 o un óxido amorfo de níquel proveniente del $\text{Ni}((\text{CH}_3\text{COO})_2)$ utilizado.

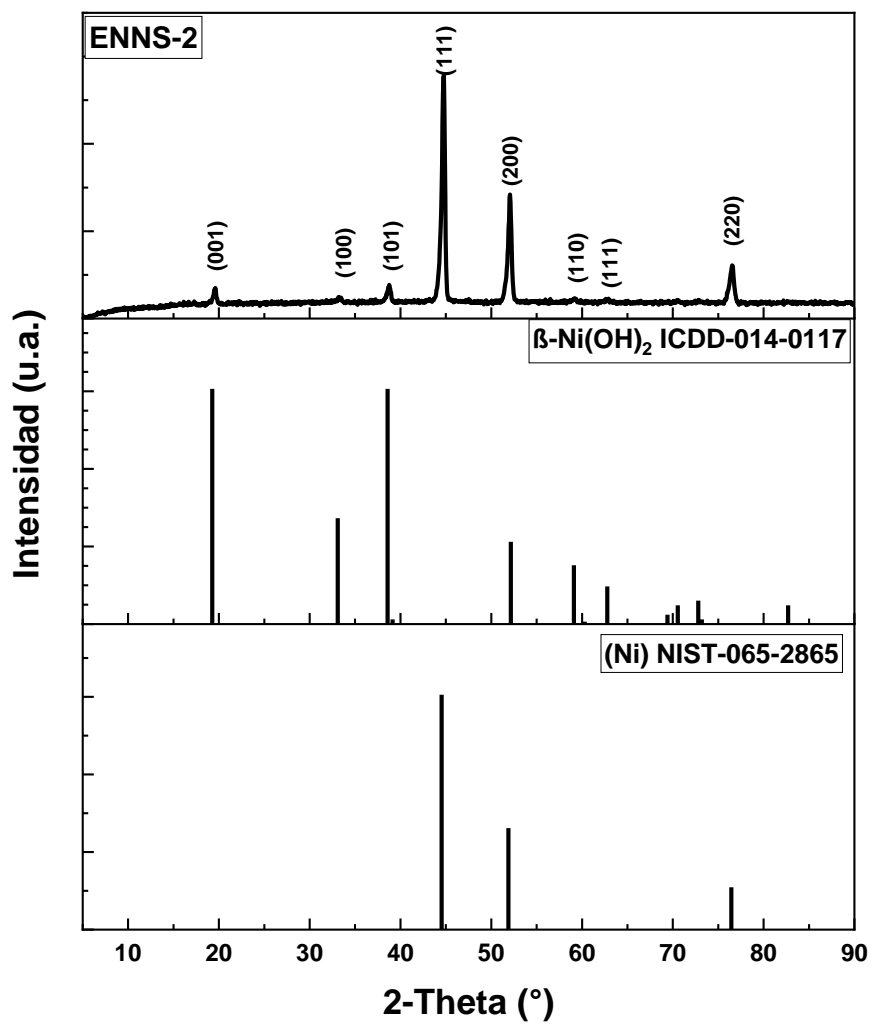


Fig.65 Difractograma de la muestra ENNS-2.

ANEXO 4

Determinación del potencial a aplicar en PEIS para

NiSe/Ni(OH)₂/NiOOH/Ni

Para llevar a cabo las pruebas de impedancia electroquímica potenciostática en electrocatalizadores es necesario aplicar un potencial al electrodo de trabajo que permita que se lleve a cabo la reacción de interés. Con este fin, se realizaron pruebas a diferentes potenciales tanto para HER como OER para determinar cuál era el potencial más conveniente. La **Figura 66** muestra el resultado para HER y la **Figura 67** para OER de las muestras HN-1 y HSN-1. Para HER el sobrepotencial seleccionado fue el de 200 mV [131] y para OER 700 mV [133]. Aunque estos suelen ser los potenciales usados en bibliografía era necesario hacer esta prueba porque las condiciones del sistema son diferentes.

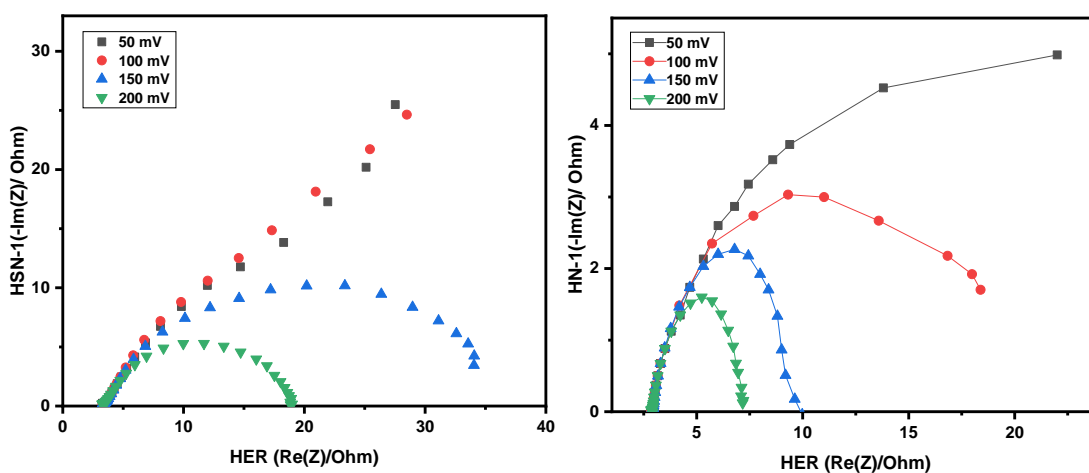


Fig.66 Espectro de impedancia electroquímica para HER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-1 y HN-1 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.

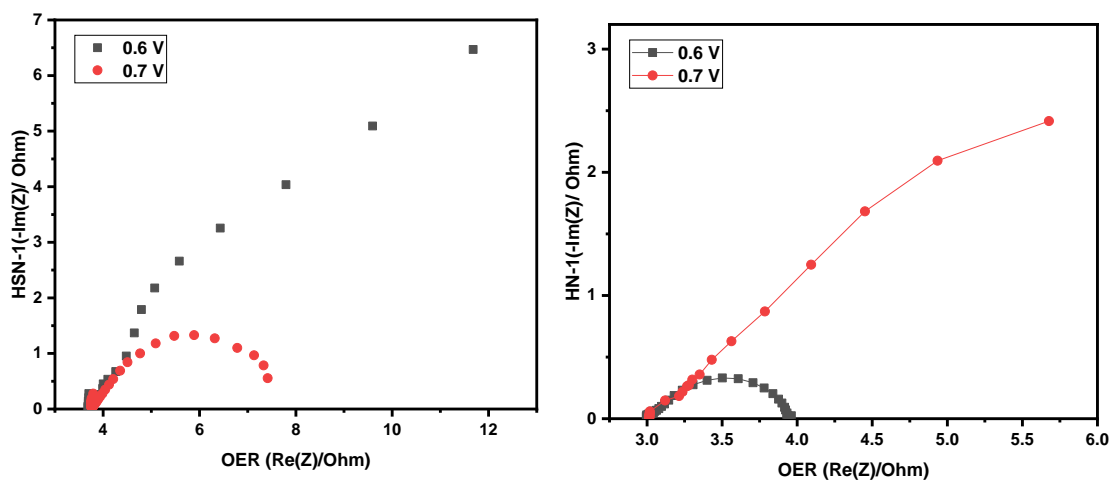


Fig.67 Espectro de impedancia electroquímica para OER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-1 y HN-1 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.

ANEXO 5

Determinación del potencial a aplicar en PEIS para

 $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{Ni}$ (doble hidrotermal 1)

La **Figura 68** muestra el resultado para HER y la **Figura 69** para OER de las muestras HN-2 y HSN-2. Para HER el sobrepotencial seleccionado fue el de 200 mV y para OER 700 mV. Aunque estos suelen ser los potenciales usados en bibliografía era necesario hacer esta prueba porque las condiciones del sistema son diferentes.

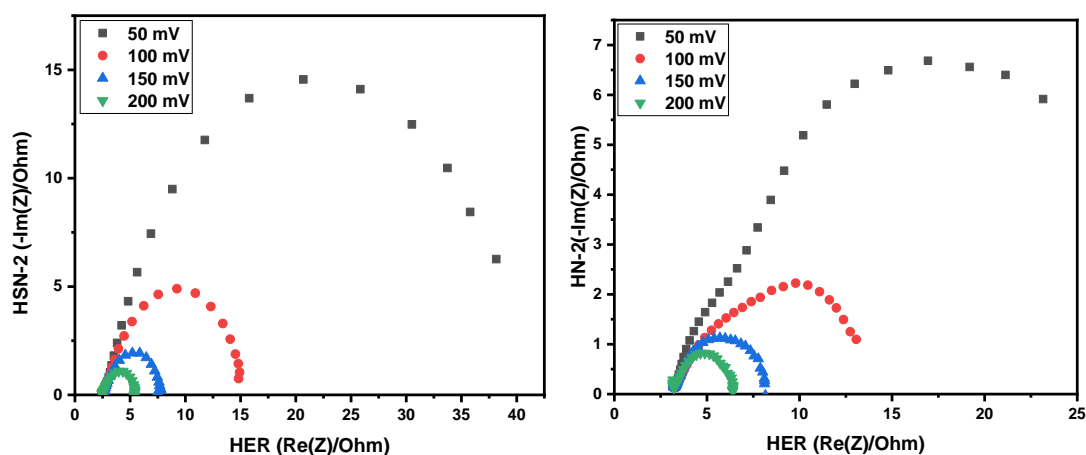


Fig.68 Espectro de impedancia electroquímica para HER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-2 y HN-2 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.

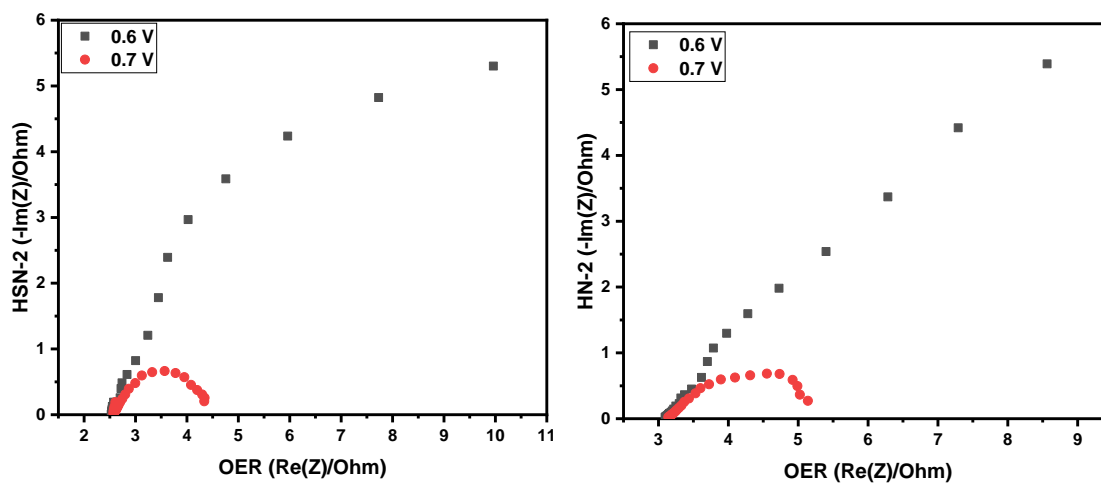


Fig.69 Espectro de impedancia electroquímica para OER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-2 y HN-2 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.

ANEXO 6

Determinación del potencial a aplicar en PEIS para

 $\text{NiSe}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{Ni}$ (doble hidrotermal 2)

La **Figura 70** muestra el resultado para HER y la **Figura 71** para OER de las muestras HN-3 y HSN-3. Para HER el sobrepotencial seleccionado fue el de 200 mV y para OER 700 mV. Aunque estos suelen ser los potenciales usados en bibliografía era necesario hacer esta prueba porque las condiciones del sistema son diferentes.

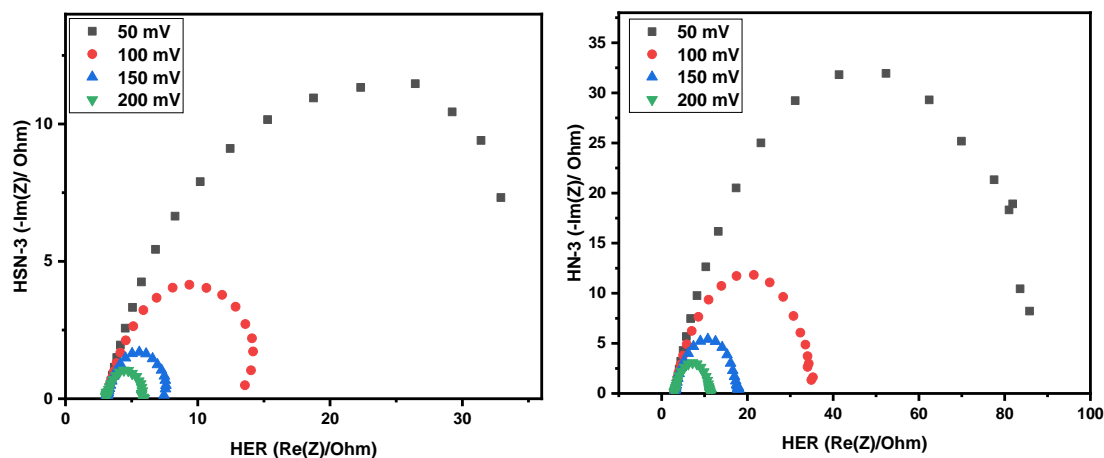


Fig.70 Espectro de impedancia electroquímica para HER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-3 y HN-3 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.

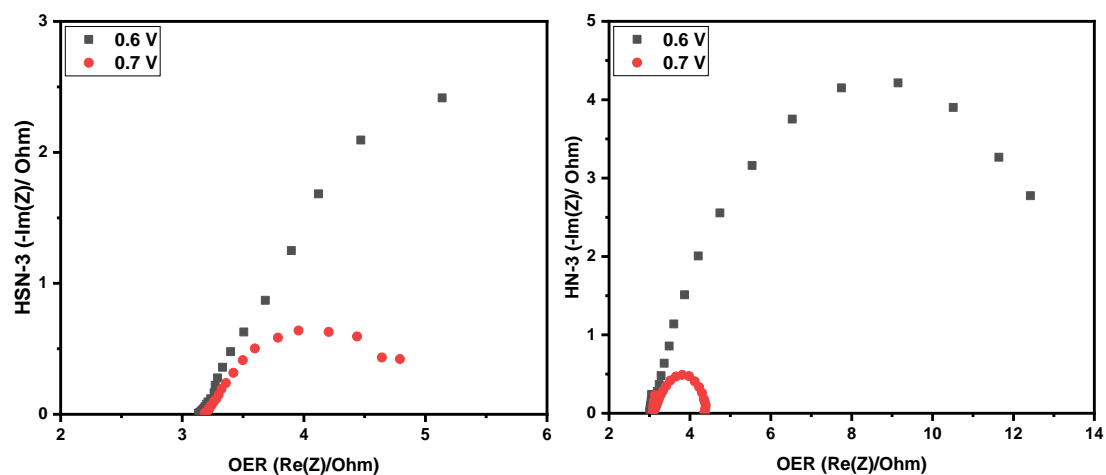


Fig.71 Espectro de impedancia electroquímica para OER a diferentes sobrepotenciales de las muestras HSN-3 y HN-3 con un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.02 Hz.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ricardo Briones Martínez nació en Bustamante, Tamaulipas, México, el 19 de abril de 1992. Sus padres son el Sr. Francisco Briones Torres y la Sra. Teresa de Jesús Martínez Rodríguez. En febrero de 2016 recibió el título de Licenciado en Química Industrial y en 2019 el título de Maestro en Ciencias en la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL. En enero de 2018 inició sus estudios de Doctorado en la misma Facultad.

La tesis desarrollada para obtener el grado de Licenciado en Química Industrial fue: “Síntesis de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ por sonoquímica asistida con líquido iónico y su aplicación como ánodo en baterías de ion litio”.

La tesis desarrollada para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales fue: “Síntesis de MoS_2 por sonoquímica asistida con líquido iónico y su aplicación como acumulador electroquímico de hidrógeno”